ATKINS & JONES

PRINCÍPIOS DE QUÍMICA

QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO AMBIENTE

5ª edição

A874p Atkins, Peter.
Princípios de química [recurso eletrônico] : questionando a vida moderna e o meio ambiente / Peter Atkins, Loretta Jones ; tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. – 5. ed. – Dados eletrônicos. – Porto Alegre : Bookman, 2012.

Editado também como livro impresso em 2012.
ISBN 978-85-407-0054-3

1. Química. I. Jones, Loretta. II. Título.

CDU 54

Catalogação na publicação: Ana Paula M. Magnus – CRB 10/2052

PETER ATKINS
Oxford University
LORETTA JONES
University of Northern Colorado

PRINCÍPIOS DE QUÍMICA

QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO AMBIENTE

5ª edição

Tradução técnica
Ricardo Bicca de Alencastro
Doutor em Físico-Química pela Universidade de Montréal, Quebec, Canadá
Professor Titular do Instituto de Química da UFRJ

Versão impressa
desta obra: 2012

2012

Obra originalmente publicada sob o título
Chemical Principles, 5th Edition
ISBN 9781429219556

First published in the United States by W.H.Freeman and Company, New York.

Capa: *VS Digital – arte sobre capa original*

Foto da capa: *Wise Research Group* (http://people.ccmr.cornell.edu/~fwise/)

Imagem da capa
Estes sólidos coloridos contêm nanocristais de CdSe chamados de "pontos quânticos" (*quantum dots*). Dispersos em uma matriz polimérica, as cores diferentes aparecem quando os pontos quânticos são excitados com luz ultravioleta. Os pontos quânticos têm aplicações importantes em nanotecnologia, pois podem ser usados para formar imagens de células vivas, funcionar como células fotovoltaicas em miniatura e como componentes de computadores quânticos. Os pontos quânticos sólidos aqui mostrados foram preparados por Evident Technologies para o Wise Research Group.

Leitura final: *Sandro Andretta, Carla Sanceverino e Samanta Spindler*

Editora sênior: *Denise Weber Nowaczyk*

Editora: *Verônica de Abreu Amaral*

Projeto e editoração: *Techbooks*

Reservados todos os direitos de publicação, em língua portuguesa, à
ARTMED® EDITORA S.A.
(BOOKMAN® COMPANHIA EDITORA é uma divisão da ARTMED® EDITORA S. A.)
Av. Jerônimo de Ornelas, 670 – Santana
90040-340 – Porto Alegre – RS
Fone: (51) 3027-7000   Fax: (51) 3027-7070

Unidade São Paulo
Av. Embaixador Macedo Soares, 10.735 – Pavilhão 5 – Cond. Espace Center
Vila Anastácio – 05095-035 – São Paulo – SP
Fone: (11) 3665-1100   Fax: (11) 3667-1333

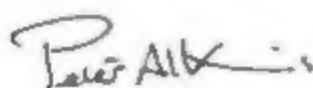
SAC 0800 703-3444 – www.grupoa.com.br

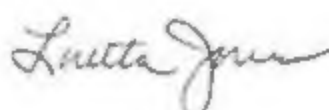
IMPRESSO NA CHINA
PRINTED IN CHINA

CARTA DOS AUTORES

Caros Colegas,

É com grande prazer que oferecemos a quinta edição de *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. A nova edição foi concebida, como suas predecessoras, de modo a encorajar estudantes a pensar e a desenvolver uma compreensão sólida da química a partir de conceitos qualitativos em seguida expressos de forma quantitativa.

Como os estudantes universitários esquecem com frequência uma boa parte da química que aprenderam no ensino médio, o livro começa com a seção *Fundamentos*, que revê ideias básicas da química, como nomenclatura, concentração e estequiometria. A parte principal do livro começa pela descrição da estrutura do átomo e mostra como as propriedades atômicas determinam os tipos de ligação que os átomos formam e como as propriedades de moléculas e íons contribuem para a estrutura, as reações e as propriedades da matéria.

Atualizamos boa parte do conteúdo e do formato da Tabela Periódica. Inserimos um novo capítulo sobre materiais posterior ao capítulo que trata do estado sólido. Esse capítulo revê os cinco primeiros capítulos e mostra aos estudantes a química que serve de base ao empolgante campo da nanotecnologia. Nesse capítulo, os estudantes veem, também, como os princípios químicos que estão aprendendo, mesmo no estágio inicial de seu curso, são utilizados na pesquisa moderna e em aplicações, como materiais cerâmicos e magnéticos, e componentes eletrônicos. Em capítulos posteriores, tratamos de outras propriedades dos materias seguindo o desenvolvimento de novos conceitos.

Melhoramos nossa apresentação dos exercícios resolvidos de modo a ajudar os estudantes a desenvolver a capacidade de resolução de problemas que os especialistas usam. Em outras palavras, queremos que eles aprendam a resolver problemas como os químicos o fazem. Em consequência, os exercícios resolvidos começam, quando apropriado, com uma seção *Antecipe*, que encoraja os estudantes a imaginar o tipo de resposta a esperar e a desenvolver seus poderes de predição e julgamento. Depois, apresentamos uma seção *Planeje*, que estimula os leitores a recapitular seus pensamentos e a estabelecer um modo de atacar o problema. Após a seção *Resolva*, incentivamos a reflexão sobre sua antecipação original em uma breve seção *Avalie*. Além disso, incentivamos, em alguns cálculos, os estudantes a organizar seus pensamentos ao perguntar *O que temos de levar em conta?* Quase todos os exemplos resolvidos são acompanhados por uma descrição gráfica concisa de cada etapa, introduzida na quarta edição como uma maneira inteiramente nova de ajudar os estudantes a ligar os diferentes níveis de uma descrição química. Essas descrições foram melhor desenvolvidas nesta edição.

Esperamos que você goste da localização dos *Pontos para pensar* espalhados pelo texto, projetados para encorajar e enfatizar nossa estratégia de ensino: levar os alunos a pensar enquanto aprendem. Geramos, também, uma nova distribuição gráfica em grande parte do livro que poderá realçar a experiência do aprendizado pela melhor penetração no mundo molecular.

Agradecemos muito o retorno e o apoio que recebemos dos que usaram as quatro edições precedentes. As sugestões dos leitores ajudaram a refinar este livro e a torná-lo mais interessante e útil. Esperamos que encontrem neste livro uma introdução dinâmica capaz de estimular a curiosidade sobre a química.

Atenciosamente,

Peter Atkins

Loretta Jones

Prefácio

PRINCÍPIOS DA QUÍMICA

Este livro foi concebido como um curso rigoroso de química introdutória. Seu tema central é desafiar os estudantes a pensar e a questionar e, também, adquirir conhecimento sólido dos princípios da química.

Ao mesmo tempo, estudantes de todos os níveis se beneficiam com o apoio para aprender a pensar, propor perguntas e atacar problemas. Para isso, *Princípios de Química* foi organizado de forma lógica, de modo a construir o conhecimento e a oferecer um grande número de ferramentas pedagógicas.

Organização da estrutura do átomo

Princípios de Química apresenta os conceitos da química segundo uma sequência lógica que estimula a compreensão. A **sequência da estrutura do átomo** começa com o comportamento dos átomos e das moléculas, e prossegue até descrever propriedades e interações mais complexas.

- Os **átomos** e as **moléculas** são tratados em primeiro lugar (incluindo a discussão de tópicos de mecânica quântica e orbitais moleculares) para dar fundamentação à compreensão das propriedades das substâncias e dos modelos de gases, líquidos e sólidos. O Capítulo 1 foi reorganizado nesta edição para oferecer uma introdução mais progressiva aos átomos e sua estrutura.
- A seguir, vem a exploração da **termodinâmica** e do **equilíbrio**, que ajuda a construir a compreensão dos conceitos de entropia e energia livre. Essa apresentação integrada lança uma fundação comum a esses conceitos e leva à formulação da constante de equilíbrio.

- A **cinética**, por sua vez, revela a natureza dinâmica da química e o papel crucial da intuição e da construção de modelos na identificação dos mecanismos de reação.

Cobertura dos conceitos fundamentais

A seção **Fundamentos** precede o Capítulo 1. Estes 13 minicapítulos dão uma visão geral das bases da química. Eles podem ser usados como uma revisão se os estudantes precisarem de ajuda durante o desenvolvimento do curso ou como uma revisão rápida antes da leitura do tema principal de cada capítulo.

Cobertura matemática flexível

Uso opcional do cálculo avançado. A seção ***Como Fazemos Isso?*** mostra como derivar algumas equações relevantes, estimulando os estudantes a apreciar o poder da matemática. Praticamente toda a matemática usada no texto se limita a essa seção, que pode ser facilmente omitida ou enfatizada, à escolha do professor.

Os exercícios que utilizam a matemática do final dos capítulos foram destacados e marcados com um C.

Ênfase na resolução de problemas

- *NOVO!* **Antecipe/Planeje/Resolva/Avalie.** Esta maneira de abordar os problemas encoraja os estudantes a antecipar ou predizer qual seria a resposta de um problema e a mapear a solução antes de tentar resolvê-lo. Após a resolução, a antecipação original é avaliada. O gráfico que acompanha o texto dá oportunidade para a visualização e interpretação de cada etapa da solução e do resultado final.
- **Pares de Testes** ocorrem em todo o livro. Eles permitem que os alunos testem sua compreensão do estudo desenvolvido na seção precedente ou nos exemplos. A resposta do primeiro é dada imediatamente, e a do outro, no fim do livro.
- *NOVO!* **Pontos para Pensar** encorajam os estudantes a especular sobre as implicações do que estão aprendendo e como transferir seu conhecimento para novas situações.

As **Caixas de Ferramentas** mostram como tratar os ***principais tipos*** de cálculo e como ligar os conceitos à solução de problemas. Elas foram concebidas como suporte para o aprendizado e como um resumo acessível de técnicas importantes. Cada Caixa de Ferramentas precede imediatamente um exemplo a ela relacionado.

CAIXA DE FERRAMENTAS 7.1 Como usar a lei de Hess

BASE CONCEITUAL

PROCEDIMENTO

Química essencial para todos os estudantes

De interesse especial para **estudantes de Engenharia:**

- Cristais líquidos (Seção 5.15)
- Coloides (Seção 9.21)
- Aplicações da eletrólise (Seção 13.13)
- Combustíveis (Seção 18.9 e Quadro 7.2)
- Polimerização e polímeros (Seções 19.9-19.12)
- Corrosão (Seção 13.14)
- Células a combustível (Quadro 13.1 Fronteiras da Química)
- Catalisadores industriais (Seção 14.15)
- Materiais auto-organizados (Quadro 15.2)
- Todo o Capítulo 6, Materiais Inorgânicos

De interesse especial para **estudantes de Biologia:**

- Fármacos obtidos por projeto e descoberta (Quadro 3.1)
- Variações de energia livre de Gibbs em sistemas biológicos (Seção 8.16)
- Coloides (Seção 9.21)
- Materiais bioderivados e biomiméticos (Seção 9.22)
- Homeostase (Seção 10.13)
- Tampões fisiológicos (Quadro 12.1)
- Catalisadores vivos: enzimas (Seção 14.16)
- Por que precisamos ingerir metais d? (Quadro 16.1)
- Medicina nuclear (Quadro 17.1)
- Efeitos biológicos da radiação (Seção 17.6)
- Proteínas (Seção 19.13)
- Carboidratos (Seção 19.14)
- Ácidos nucleicos (Seção 19.15)

De interesse especial para **estudantes de Ciências Ambientais:**

- **A química verde promove a química amigável para o ambiente. As passagens referentes à Química verde no texto e os exercícios de fim de capítulo correspondentes estão marcados por um ícone.**
- Combustíveis alternativos (Quadro 7.2)
- Chuva ácida e o poço genético (Quadro 11.1)
- Proteção da camada de ozônio (Quadro 14.3)
- O efeito estufa (Quadro 15.1 O que isso tem a ver com..., o ambiente?)
- Carvão (Seção 18.10)

- NOVO! **Capítulo 6, Materiais Inorgânicos.** Este novo capítulo revê os primeiros cinco capítulos e apresenta as bases químicas do instigante novo campo da nanotecnologia. Neste capítulo, os estudantes também veem como os princípios químicos que estão aprendendo se aplicam à pesquisa de ponta e a aplicações, como materiais cerâmicos e magnéticos e componentes eletrônicos.

6.11 Cerâmicas

MATERIAL COMPLEMENTAR

Ilustrações e exercícios selecionados ao longo do livro são acompanhados por ícones que indicam recursos *online*. Esses recursos, disponíveis no *site* www.grupoa.com.br/atkinsprincipiosdequimica5ed, foram projetados para tornar o texto mais dinâmico e interativo. *Princípios de Química* contém recursos de mídia na forma de:

- **Animações.** Algumas ilustrações do texto estão apoiadas na mídia. Os estudantes podem observar o movimento de imagens tridimensionais de interações atômicas e moleculares e aprender a visualizá-las como os químicos fazem – em nível molecular. Para prender a atenção do estudante, adicionamos nesta edição algumas questões sobre essas animações.
- **Ferramentas.** Algumas ferramentas do *site* do livro permitem o estudo dos cálculos químicos e a exploração de propriedades da Tabela Periódica (em inglês) a partir de diferentes pontos de vista. Você também poderá utilizar uma calculadora adaptada para a solução de problemas de equilíbrio (em inglês).
- **Material em português.** Para facilitar a revisão dos conteúdos do livro, estão disponíveis os apêndices, o glossário e as equações-chave em formato pdf e em português. Os apêndices trazem símbolos, unidades, técnicas matemáticas, dados experimentais e nomenclatura. O glossário define os termos mais importantes, e as equações-chave utilizadas no livro aparecem separadas por capítulo.

SUPORTE PARA O INSTRUTOR E PARA O ALUNO

Acreditamos que o aluno deve interagir com um conceito várias vezes e em muitos cenários de modo a compreendê-lo bem. Para isso, existe um conjunto muito amplo de ferramentas para o aprendizado. Essas ferramentas estão disponíveis para venda nos Estados Unidos.

Para o estudante

- ***Student Study Guide and Solutions Manual***, por John Krenos e Joseph Potenza, Rutgers University, Laurence Lavelle, University of California, Los Angeles, Yinfa Ma, University of Missouri-Rolla, e Carl Hoeger, University of California, San Diego. ISBN: 1-4292-3135-1
- ***ACS Molecular Structure Model Set***, por Maruzen Company, Ltd. ISBN: 0-7167-4822-3
- ***Bridging to the Lab***, por Loretta Jones, University of Northern Colorado, e Roy Tasker, University of Western Sydney. ISBN: 0-7167-4746-4
- ***Chemistry Laboratory Student Notebook, Second Edition***. ISBN 0-7167-3900-3

Para o instrutor

- ***Instructor's Solutions Manual***, por Carl Hoeger, University of California, San Diego, Laurence Lavelle, University of California, Los Angeles, e Yinfa Ma, University of Missouri-Rolla. ISBN 1-4292-3892-5
- ***Test Bank***, por Robert Balahura, University of Guelph, e Mark Benvenuto, University of Detroit, Mercy
- ***Instructor's Resource CD***. ISBN 1-4292-5808-X

Os professores interessados em receber o manual de soluções (em inglês) deste livro devem entrar em contato com divulgacao@grupoa.com.br.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos aos muitos instrutores, colegas e estudantes que contribuíram para esta edição com sua experiência. Gostaríamos, acima de tudo, de agradecer aos que analisaram cuidadosamente a quarta edição e nos enviaram comentários para aprimorarmos ainda mais este trabalho:

Yiyan Bai, *Houston Community College System Central Campus*
Maria Ballester, *Nova Southeastern University*
Patricia D. Christie, *Massachusetts Institute of Technology*
Henderson J. Cleaves, II, *University of California, San Diego*
Ivan J. Dmochowski, *University of Pennsylvania*
Ronald Drucker, *City College of San Francisco*
Christian Ekberg, *Chalmers University of Technology, Sweden*
Bryan Enderle, *University of California, Davis*
David Erwin, *Rose-Hulman Institute of Technology*
Justin Fermann, *University of Massachusetts*
Regina F. Frey, *Washington University*
P. Shiv Halasyamani, *University of Houston*
Jameica Hill, *Wofford College*
Alan Jircitano, *Penn State, Erie*
Gert Latzel, *Riemerling, Germany*
Nancy E. Lowmaster, *Allegheny College*
Matthew L. Miller, *South Dakota State University*
Clifford B. Murphy, *Boston University*
Maureen Murphy, *Huntingdon College*
Enrique Peacock-Lopez, *Williams College*
LeRoy Peterson, Jr., *Francis Marion University*
Tyler Rencher, *Brigham Young University*
Michael Samide, *Butler University*
Gordy Savela, *Itasca Community College*
Lori Slavin, *College of Saint Catherine*
Mike Solow, *City College of San Francisco*
John E. Straub, *Boston University*
Laura Stultz, *Birmingham-Southern College*
Peter Summer, *Lake Sumter Community College*
David W. Wright, *Vanderbilt University*
Mamudu Yakubu, *Elizabeth City State University*
Meishan Zhao, *University of Chicago*

A contribuição dos revisores das primeira, segunda e terceira edições permanecem no texto e, por isso, gostaríamos de renovar nossos agradecimentos a:

Thomas Albrecht-Schmidt, *Auburn University*
Matthew Asplund, *Brigham Young University*
Matthew P. Augustine, *University of California, Davis*
David Baker, *Delta College*
Alan L. Balch, *University of California, Davis*
Mario Baur, *University of California, Los Angeles*
Robert K. Bohn, *University of Connecticut*
Paul Braterman, *University of North Texas*
William R. Brennan, *University of Pennsylvania*
Ken Brooks, *New Mexico State University*
Julia R. Burdge, *University of Akron*
Paul Charlesworth, *Michigan Technological University*
Patricia D. Christie, *Massachusetts Institute of Technology*
William Cleaver, *University of Vermont*
David Dalton, *Temple University*
J. M. D'Auria, *Simon Fraser University*
James E. Davis, *Harvard University*
Walter K. Dean, *Lawrence Technological University*
Jimmie Doll, *Brown University*
Ronald Drucker, *City College of San Francisco*
Jetty Duffy-Matzner, *State University of New York, Cortland*
Robert Eierman, *University of Wisconsin*
Kevin L. Evans, *Glenville State College*
Donald D. Fitts, *University of Pennsylvania*
Lawrence Fong, *City College of San Francisco*
Regina F. Frey, *Washington University*
Dennis Gallo, *Augustana College*
David Harris, *University of California, Santa Barbara*
Sheryl Hemkin, *Kenyon College*
Michael Henchman, *Brandeis University*
Geoffrey Herring, *University of British Columbia*
Timothy Hughbanks, *Texas A&M University*
Paul Hunter, *Michigan State University*
Keiko Jacobsen, *Tulane University*
Robert C. Kerber, *State University of New York, Stony Brook*
Robert Kolodny, *Armstrong Atlantic State University*
Lynn Vogel Koplitz, *Loyola University*
Petra van Koppen, *University of California, Santa Barbara*
Mariusz Kozik, *Canisius College*
Julie Ellefson Kuehn, *William Rainey Harper College*
Cynthia LaBrake, *University of Texas, Austin*
Brian B. Laird, *University of Kansas*
Yinfa Ma, *University of Missouri-Rolla*
Paul McCord, *University of Texas, Austin*
Alison McCurdy, *Harvey Mudd College*
Charles W. McLaughlin, *University of Nebraska*
Patricia O'Hara, *Amherst College*
Noel Owen, *Brigham Young University*
Donald Parkhurst, *The Walker School*
Montgomery Pettitt, *University of Houston*
Joseph Potenza, *Rutgers University*
Wallace Pringle, *Wesleyan University*
Philip J. Reid, *University of Washington*
Barbara Sawrey, *University of California, San Diego*
George Schatz, *Northwestern University*
Paula Jean Schlax, *Bates College*
Carl Seliskar, *University of Cincinnati*
Robert Sharp, *University of Michigan, Ann Arbor*
Peter Sheridan, *Colgate University*
Jay Shore, *South Dakota State University*
Herb Silber, *San Jose State University*
Lee G. Sobotka, *Washington University*
Michael Sommer, *Harvard University*
Nanette A. Stevens, *Wake Forest University*
Tim Su, *City College of San Francisco*
Sara Sutcliffe, *University of Texas, Austin*
Larry Thompson, *University of Minnesota, Duluth*
Dino Tinti, *University of California, Davis*
Sidney Toby, *Rutgers University*
David Vandenbout, *University of Texas, Austin*
Deborah Walker, *University of Texas, Austin*
Lindell Ward, *Franklin College*
Thomas R. Webb, *Auburn University*
Peter M. Weber, *Brown University*
David D. Weis, *Skidmore College*
Ken Whitmire, *Rice University*
James Whitten, *University of Massachusetts, Lowell*
Gang Wu, *Queen's University*
Zhiping Zheng, *University of Arizona*
Marc Zimmer, *Connecticut College*
Martin Zysmilich, *Massachusetts Institute of Technology*

Outras pessoas também contribuíram significativamente. Leroy Laverman, University of California, Santa Barbara, revisou cuidadosamente todo o texto e as figuras, levando a considerável melhora. Roy Tasker, University of Western Sydney, contribuiu para o *site* do livro, criou animações e selecionou os ícones para as ligações de animação na mídia. Michael Cann, University of Scranton, abriu nossos olhos para o mundo da química verde de um modo que enriqueceu muito este texto. Gostaríamos de agradecer também a Nathan Barrows, Arizona State University, pela contribuição para as respostas dos testes. Os autores dos suplementos, especialmente John Krenos, Joseph Potenza, Laurence Lavelle, Yinfa Ma e Carl Hoeger, nos deram muitos conselhos úteis. Laurence Lavelle, UCLA, e Danielle Scheuhler, Wagner College, revisaram cuidadosamente todas as soluções. Este livro também recebeu sugestões de Dennis Kohl, University of Texas, Austin; Randall Shirts, Brigham Young University; Catherine Murphy, University of South Carolina; Michael Sailor, University of California, San Diego; Matt Miller e Jay Shore, South Dakota State University; e Peter Garik, Rosina Georgiadis, Mort Hoffman e Dan Dill, Boston University.

Agradecemos aos membros da equipe de W. H. Freeman and Company, que entenderam nossa visão e ajudaram a torná-la realidade. Destacamos, em particular, Jessica Fiorillo, editora sênior de química, que ajudou na nossa organização e na de todo o projeto, e Randi Rossignol, nosso editor de desenvolvimento, que nos levou a introduzir importantes melhorias nesta edição; Georgia Lee Hadler, editora sênior de projetos, que, mais uma vez, tomou a si a tarefa hercúlea de transformar em livro nossas pilhas de papéis; Margaret Comaskey, nossa *copy editor*, que organizou e coordenou aquelas pilhas de papéis com muito cuidado; Bianca Moscatelli, que encontrou novas fotografias bastante pertinentes, e Dave Quinn, que supervisionou o desenvolvimento e a produção da grande quantidade de suplementos em mídia e impressos. Também agradecemos a Jenness Crawford por sua ajuda com os suplementos e a Anthony Petrites e Brittany Murphy por sua ajuda no acompanhamento do livro durante a produção. Os autores não poderiam ter desejado uma equipe melhor ou mais dedicada.

Sumário Resumido

Sumário

Capítulo 1 ÁTOMOS: O MUNDO QUÂNTICO

Capítulo 2 LIGAÇÕES QUÍMICAS

Capítulo 3 FORMA E ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS

Capítulo 10 EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Capítulo 11 ÁCIDOS E BASES

Capítulo 12 EQUILÍBRIOS EM ÁGUA

Capítulo 13 ELETROQUÍMICA

Capítulo 14 CINÉTICA QUÍMICA

Capítulo 15 OS ELEMENTOS: ELEMENTOS DO GRUPO PRINCIPAL

Capítulo 16 OS ELEMENTOS DO BLOCO d

Capítulo 17 QUÍMICA NUCLEAR

Capítulo 18 QUÍMICA ORGÂNICA I: OS HIDROCARBONETOS

Capítulo 19 QUÍMICA ORGÂNICA II: POLÍMEROS E COMPOSTOS BIOLÓGICOS

FUNDAMENTOS

Bem-vindo à Química! Você está prestes a embarcar em uma viagem extraordinária que o levará ao centro da ciência. Se olhar em uma direção, a da Física, verá que os princípios da Química baseiam-se no comportamento de átomos e moléculas. Se olhar em outra direção, a da Biologia, verá como os químicos contribuem para a compreensão da propriedade mais impressionante da matéria, a vida. Por fim, você será capaz de observar os objetos comuns do dia a dia, imaginar sua composição em termos de átomos e compreender como ela determina suas propriedades.

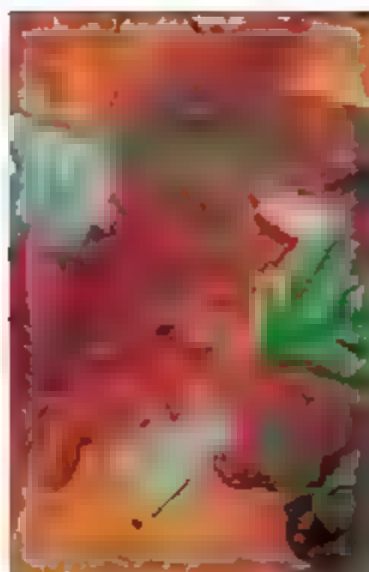
INTRODUÇÃO E ORIENTAÇÃO

A **Química** é a ciência da matéria e das mudanças que ela sofre. O mundo da química inclui, portanto, todo o mundo material que nos rodeia – o chão que nos suporta, a comida que nos alimenta, a carne de que somos feitos e o silício com que fabricamos nossos computadores. Nenhum material independe da química, seja vivo ou morto, vegetal ou mineral, seja na Terra ou em uma estrela distante.

A química e a sociedade

A química de hoje foi construída em séculos de exploração e descoberta. Nos primórdios da civilização, na passagem da Idade da Pedra à Idade do Bronze e, depois, à Idade do Ferro, as pessoas não se davam conta de que estavam fazendo química ao transformar o material que encontravam na forma de pedras – hoje os chamaríamos de *minerais* – em metais (Fig. 1). O uso dos metais deu-lhes mais poder sobre o ambiente e a natureza perigosa ficou menos brutal. A civilização surgiu com o desenvolvimento da capacidade de transformar os materiais: o vidro, as joias, as moedas, as cerâmicas e, inevitavelmente, as armas tornaram-se mais variados e eficientes. A arte, a agricultura e a guerra ficaram mais complexas. Nada disso teria acontecido sem a química.

O desenvolvimento do aço acelerou o profundo impacto da química sobre a sociedade. Aços melhores levaram à Revolução Industrial, quando a força muscular deu lugar ao

FIGURA 1 O cobre é facilmente extraído dos seus minérios e foi um dos primeiros metais a ser trabalhado. A Idade do Bronze nasceu quando o homem descobriu que, ao adicionar um pouco de estanho ao cobre, o metal ficava mais duro e resistente. Estas quatro espadas de bronze foram fabricadas entre os anos 1250 e 850 a.C., durante a última Idade do Bronze, e são parte da coleção do Naturhistorisches Museum, em Viena, Áustria. De baixo para cima, vê-se uma espada curta, uma espada tipo antena, uma espada tipo língua e uma espada tipo Liptau.

vapor e empreendimentos gigantescos apareceram. Com transporte melhor e maior produtividade das fábricas, o comércio cresceu e o mundo tornou-se simultaneamente menor e mais ativo. Nada disso teria acontecido sem a química.

Com o advento do século XX, e agora do século XXI, a indústria química se desenvolveu enormemente. A química transformou a agricultura. Fertilizantes artificiais geraram os meios de aumentar a enorme, sempre crescente, população do planeta. A química transformou as comunicações e os transportes. A química de hoje produz materiais avançados, como polímeros para tecidos, silício de elevada pureza para computadores e vidro para fibras ópticas. Ela está produzindo combustíveis mais eficientes e renováveis, e deu-nos ligas mais leves e resistentes, necessárias para a aviação moderna e as viagens espaciais. A química transformou a medicina, aumentando substancialmente nossa expectativa de vida, e assentou os fundamentos da engenharia genética. O aprofundamento da compreensão da vida, que estamos conseguindo a partir da biologia molecular, é uma das áreas mais vibrantes da ciência. Todo esse progresso não teria sido possível sem a química.

O preço desses benefícios, entretanto, foi alto. O rápido crescimento da indústria e da agricultura, por exemplo, estressou a Terra e danificou nossa herança. Existe, agora, preocupação generalizada com a preservação de nosso extraordinário planeta. Dependerá de você e de seus contemporâneos inspirar-se na química – em qualquer carreira que você escolher – para continuar o desenvolvimento que já foi alcançado. Talvez você colabore para o começo de uma nova fase da civilização, baseada em novos materiais, do mesmo modo que os semicondutores transformaram a sociedade no século XX. Talvez você possa ajudar a reduzir o impacto desastroso do progresso sobre nosso meio ambiente. Para fazer isso, você precisará da química.

FIGURA 2 O tempo frio dá partida a processos químicos que reduzem a quantidade de clorofila verde nas folhas e permitem o aparecimento das cores de vários outros pigmentos.

Química: uma ciência em três níveis

A química funciona em três níveis. No primeiro, ela trata da matéria e suas transformações. Neste nível, podemos ver as mudanças, como quando um combustível queima, uma folha muda de cor no outono (Fig. 2) ou o magnésio queima brilhantemente no ar (Fig. 3). Esse é o **nível macroscópico**, que trata das propriedades de objetos grandes e visíveis. Existe, entretanto, um submundo de mudança, um mundo que não podemos ver diretamente. Nesse **nível microscópico**, mais profundo, a química interpreta esses fenômenos em termos do rearranjo dos átomos (Fig. 4). O terceiro nível é o **nível simbólico**, a descrição dos fenômenos químicos por meio de símbolos químicos e equações matemáticas. Esse nível mantém unidos os outros dois. O químico pensa no nível microscópico, conduz experimentos em nível macroscópico e representa as duas coisas por meio de símbolos. Podemos mapear esses três aspectos da química como um triângulo (Fig. 5). Quando você se aprofundar neste texto, verá que algumas vezes os tópicos e as explicações ficarão próximos de um dos vértices do triângulo; às vezes, de outro. Como para entender a química é útil ligar esses três níveis, nos exemplos resolvidos deste livro você encontrará desenhos que representam o nível molecular e, também, interpretações gráficas das equações. À medida que sua compreensão da química aumentar, o mesmo acontecerá com sua capacidade de viajar comodamente pelo triângulo, ligando, por exemplo, uma observação de laboratório aos símbolos impressos em uma página e às imagens mentais de átomos e moléculas.

FIGURA 3 Quando o magnésio queima no ar, produz-se uma grande quantidade de calor e luz. O produto cinza-branco poeirento parece fumaça.

Como se faz a ciência

Os cientistas perseguem ideias por um caminho mal definido, mas eficiente, chamado frequentemente de **método científico**. Não existem regras estritas que levem você de uma boa ideia ao Prêmio Nobel, ou, até mesmo, a uma descoberta digna de divulgação. Alguns cientistas são meticulosamente cuidadosos, outros são altamente criativos. Os melhores cientistas são, provavelmente, cuidadosos e criativos. Embora existam vários métodos científicos em aplicação, a abordagem típica inclui uma série de etapas (Fig. 6). O primeiro passo é, com frequência, a coleta de **dados** a partir de observações e medidas. Essas medidas geralmente são realizadas em **amostras** pequenas, representativas do material que queremos estudar.

Os cientistas estão sempre à procura de padrões. Quando um padrão é observado nos dados, ele pode ser formalmente descrito como uma lei científica, um resumo sucinto de uma grande quantidade de observações. Assim, por exemplo, descobriu-se que a água tem oito vezes a massa do oxigênio em relação à massa do hidrogênio, independentemente da

origem da água ou do tamanho da amostra. Uma das primeiras leis da química resumiu este tipo de observação como a "lei das composições constantes" que estabelece que um composto tem a mesma composição, independentemente da origem da amostra.

A formulação de uma lei é somente um modo, e não o único, de resumir dados. Existem muitas propriedades da matéria (como a supercondutividade, isto é, a capacidade de alguns poucos sólidos frios de conduzir eletricidade sem qualquer resistência) que estão hoje na fronteira da pesquisa, mas que não são descritas por "leis" gerais que incluam centenas de compostos diferentes. Uma questão atual, que poderá ser resolvida no futuro, seja pela definição de uma lei apropriada, seja pela computação detalhada de casos individuais, é o que determina a forma das grandes moléculas de proteínas, como as que governam quase todos os aspectos da vida, inclusive doenças sérias como a de Alzheimer, a de Parkinson e o câncer.

Após terem detectado os padrões, os cientistas desenvolvem **hipóteses**, possíveis explicações das leis – ou das observações – em termos de conceitos mais fundamentais. A observação requer cuidadosa atenção aos detalhes, mas o desenvolvimento de uma hipótese requer intuição, imaginação e criatividade. Em 1807, John Dalton interpretou resultados de muitos experimentos para propor a hipótese de que a matéria é feita de átomos. Embora Dalton não pudesse ver os átomos, ele pôde imaginá-los e formular sua *hipótese atômica*. A hipótese de Dalton foi uma intuição monumental que permitiu que outros pudessem compreender o mundo de uma nova maneira. O processo da descoberta científica nunca para. Com sorte e aplicação, você pode desenvolver esse tipo de intuição enquanto estiver lendo este livro e, um dia, formular suas próprias hipóteses, importantes e extraordinárias.

FIGURA 4 Quando ocorre uma reação química, os átomos mudam de parceiros. Na Figura 3, o magnésio e o oxigênio formam óxido de magnésio. Como resultado, duas formas de matéria (à esquerda, no destaque) transformam-se em outra forma de matéria (à direita, no destaque). Átomos não são criados nem destruídos durante as reações químicas.

Após formular uma hipótese, os cientistas planejam outros **experimentos** – testes cuidadosamente controlados – para verificar sua validade. O desenho e a condução de bons experimentos necessitam, com frequência, de engenhosidade e, às vezes, de muita sorte. Se os resultados de experimentos repetidos – frequentemente em outros laboratórios e, algumas vezes, feitos por colegas céticos – estão de acordo com a hipótese, os cientistas podem avançar e formular uma **teoria**, a explicação formal de uma lei. Com bastante frequência, a teoria é expressa matematicamente. Uma teoria originalmente imaginada como conceito **qualitativo** (um conceito expresso em palavras ou em figuras) adota uma forma **quantitativa** (o mesmo conceito expresso em termos matemáticos). Após ser expresso quantitativamente, um conceito pode ser submetido a rigorosa confirmação experimental e ser usado para fazer previsões numéricas. Você poderá praticar o aspecto quantitativo da química enquanto estiver estudando este texto.

Os postulados da hipótese atômica de Dalton são descritos na Seção B.

Os cientistas comumente interpretam uma teoria em termos de um **modelo**, isto é, uma versão simplificada do objeto de estudo, com o qual eles podem fazer previsões. Como as

FIGURA 5 Este triângulo ilustra os três modos de pesquisa usados em química: macroscópico, microscópico e simbólico. Algumas vezes, trabalhamos mais perto de um dos vértices do que dos demais, mas é importante ser capaz de transitar de um modo aos outros dentro do triângulo.

FIGURA 6 Resumo das principais atividades envolvidas em uma versão comum do método científico. As ideias propostas devem ser testadas e provavelmente revistas em cada etapa.

origem da água ou do tamanho da amostra. Uma das primeiras leis da química resumiu este tipo de observação como a "lei das composições constantes" que estabelece que um composto tem a mesma composição, independentemente da origem da amostra.

A formulação de uma lei é somente um modo, e não o único, de resumir dados. Existem muitas propriedades da matéria (como a supercondutividade, isto é, a capacidade de alguns poucos sólidos frios de conduzir eletricidade sem qualquer resistência) que estão hoje na fronteira da pesquisa, mas que não são descritas por "leis" gerais que incluam centenas de compostos diferentes. Uma questão atual, que poderá ser resolvida no futuro, seja pela definição de uma lei apropriada, seja pela computação detalhada de casos individuais, é o que determina a forma das grandes moléculas de proteínas, como as que governam quase todos os aspectos da vida, inclusive doenças sérias como a de Alzheimer, a de Parkinson e o câncer.

Após terem detectado os padrões, os cientistas desenvolvem **hipóteses**, possíveis explicações das leis – ou das observações – em termos de conceitos mais fundamentais. A observação requer cuidadosa atenção aos detalhes, mas o desenvolvimento de uma hipótese requer intuição, imaginação e criatividade. Em 1807, John Dalton interpretou resultados de muitos experimentos para propor a hipótese de que a matéria é feita de átomos. Embora Dalton não pudesse ver os átomos, ele pôde imaginá-los e formular sua *hipótese atômica*. A hipótese de Dalton foi uma intuição monumental que permitiu que outros pudessem compreender o mundo de uma nova maneira. O processo da descoberta científica nunca para. Com sorte e aplicação, você pode desenvolver esse tipo de intuição enquanto estiver lendo este livro e, um dia, formular suas próprias hipóteses, importantes e extraordinárias.

Após formular uma hipótese, os cientistas planejam outros **experimentos** – testes cuidadosamente controlados – para verificar sua validade. O desenho e a condução de bons experimentos necessitam, com frequência, de engenhosidade e, às vezes, de muita sorte. Se os resultados de experimentos repetidos – frequentemente em outros laboratórios e, algumas vezes, feitos por colegas céticos – estão de acordo com a hipótese, os cientistas podem avançar e formular uma **teoria**, a explicação formal de uma lei. Com bastante frequência, a teoria é expressa matematicamente. Uma teoria originalmente imaginada como conceito **qualitativo** (um conceito expresso em palavras ou em figuras) adota uma forma **quantitativa** (o mesmo conceito expresso em termos matemáticos). Após ser expresso quantitativamente, um conceito pode ser submetido a rigorosa confirmação experimental e ser usado para fazer previsões numéricas. Você poderá praticar o aspecto quantitativo da química enquanto estiver estudando este texto.

Os cientistas comumente interpretam uma teoria em termos de um **modelo**, isto é, uma versão simplificada do objeto de estudo, com o qual eles podem fazer previsões. Como as

FIGURA 4 Quando ocorre uma reação química, os átomos mudam de parceiros. Na Figura 3, o magnésio e o oxigênio formam óxido de magnésio. Como resultado, duas formas de matéria (à esquerda, no destaque) transformam-se em outra forma de matéria (à direita, no destaque). Átomos não são criados nem destruídos durante as reações químicas.

Os postulados da hipótese atômica de Dalton são descritos na Seção B.

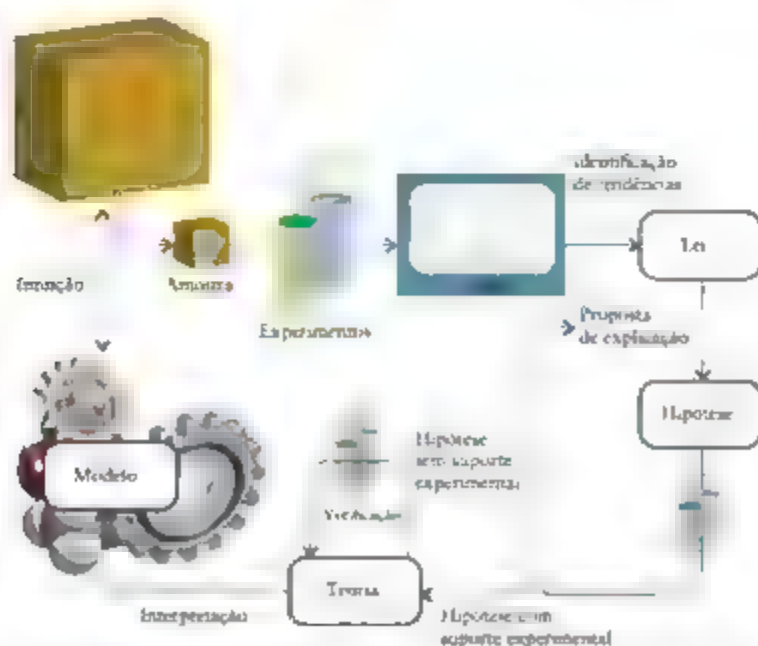



FIGURA 5 Este triângulo ilustra os três modos de pesquisa usados em química: macroscópico, microscópico e simbólico. Algumas vezes, trabalhamos mais perto de um dos vértices do que dos demais, mas é importante ser capaz de transitar de um modo aos outros dentro do triângulo.

FIGURA 6 Resumo das principais atividades envolvidas em uma versão comum do método científico. As ideias propostas devem ser testadas e provavelmente revistas em cada etapa.

hipóteses, as teorias e os modelos devem ser submetidos à experimentação e alterados, se os resultados experimentais não estão de acordo com eles. O modelo atual do átomo, por exemplo, sofreu várias reformulações e modificações ao longo do tempo, começando pela visão de Dalton de um átomo como uma esfera sólida indivisível até nosso elaborado modelo atual, que será descrito no Capítulo 1. Um dos objetivos principais deste livro é mostrar como construir modelos, convertê-los em uma forma que permita o teste dos modelos e, então, refiná-los à luz de novas evidências.

Os ramos da química

Química é mais do que tubos de ensaio e béqueres. Modernas tecnologias transformaram consideravelmente a química nos últimos 50 anos e novas áreas de pesquisa surgiram (Fig. 7). O campo da química organizou-se, tradicionalmente, em três ramos principais:

química orgânica, o estudo dos compostos de carbono,
química inorgânica, o estudo dos demais elementos e seus compostos, e
físico-química, o estudo dos princípios da química.

Novas áreas de estudo foram se desenvolvendo à medida que mais informação foi sendo adquirida em áreas especializadas ou como resultado do uso de técnicas especiais. É da natureza de uma ciência que se desenvolve vigorosamente que as distinções entre suas áreas não sejam nítidas, mas, apesar disso, falaremos de

bioquímica, o estudo de compostos químicos, reações e outros processos de sistemas vivos;
química analítica, o estudo de técnicas de identificação de substâncias e medida de suas quantidades;
química teórica, o estudo da estrutura molecular e suas propriedades em função de modelos matemáticos;
química computacional, a computação de propriedades moleculares,
engenharia química, o estudo e o projeto de processos químicos industriais, incluindo a construção de plantas industriais e sua operação,
química medicinal, a aplicação de princípios químicos no desenvolvimento de fármacos, e
química biológica, a aplicação de princípios químicos em estruturas e processos biológicos.

Surgiram vários ramos interdisciplinares do conhecimento que emergiram da química, incluindo:

biologia molecular, o estudo das bases química e física das funções biológicas e da diversidade, especialmente em relação aos genes e às proteínas,
ciência dos materiais, o estudo da estrutura química e da composição de materiais, e
nanotecnologia, o estudo da matéria no nível de nanômetros, em que estruturas com um número pequeno de átomos podem ser manipuladas.

FIGURA 7 Hoje, a pesquisa científica requer equipamentos complexos e computadores. Este químico está utilizando um espectrômetro de elétrons Auger para estudar a superfície de um cristal. Os dados coletados permitirão que ele determine os elementos que ocorrem na superfície.

Um novo interesse da química, o **desenvolvimento sustentável**, a utilização econômica e a renovação das matérias-primas, inclusive a redução de rejeitos perigosos, diz respeito a uma preocupação emergente com o meio ambiente. Este novo tratamento do ambiente e de nossa herança planetária é conhecido coloquialmente como **química verde**. Nos pontos apropriados, chamaremos sua atenção para este desenvolvimento importante apresentando o pequeno ícone que mostramos ao lado.

Todas as ciências, a medicina e muitos campos da atividade comercial apoiam-se na química. Você pode estar certo de que, em qualquer carreira que escolher, no campo científico ou técnico, fará uso dos conceitos discutidos neste livro. A química está verdadeiramente no centro da ciência.

Aprendendo química

As seções seguintes resumem as informações básicas necessárias para começar seu curso de química. Talvez você já tenha um forte embasamento nessa ciência e em alguns de seus

conceitos fundamentais. Estas páginas introdutórias servirão como um resumo dirigido dos princípios e técnicas da química. Seu instrutor irá orientá-lo quanto a seu uso, para que você esteja preparado para os capítulos do texto propriamente dito.

Se você viu pouca química anteriormente, estas páginas são também para você. Elas contêm um breve, porém sistemático, resumo dos conceitos básicos e dos cálculos usados em química, que você necessitará para estudar os capítulos do livro. Você pode voltar a elas sempre que for necessário. Se você precisar rever a matemática necessária para a química, especialmente a álgebra e os logaritmos, encontrará no Apêndice 1 uma pequena revisão dos procedimentos mais importantes.

A MATÉRIA E ENERGIA

Sempre que tocamos, mudamos de lugar ou pesamos alguma coisa, estamos trabalhando com a matéria. As propriedades da matéria são o objeto da química, particularmente a conversão de uma forma da matéria em outra. Mas, o que é matéria? A matéria é, na verdade, muito difícil de ser definida com precisão sem o apoio das idéias avançadas da física das partículas elementares, porém uma definição operacional simples é que **matéria** é qualquer coisa que tem massa e ocupa espaço. Assim, o ouro, a água e a carne são formas da matéria, mas a radiação eletromagnética (que inclui a luz) e a justiça não o são.

Uma das características da ciência é que ela usa as palavras comuns de nossa linguagem cotidiana, mas lhes dá significado preciso. Na linguagem diária, uma "substância" é apenas outro nome da matéria. Em química, porém, uma **substância** é uma *forma simples e pura da matéria*. A carne é uma mistura de muitas substâncias diferentes e, no sentido técnico usado em química, não é uma "substância". O ar é matéria, mas, sendo uma mistura de vários gases, não é uma substância simples.

As substâncias e a matéria, em geral, existem em diferentes formas, chamadas de **estados da matéria**. Os três estados da matéria mais comuns são sólido, líquido e gás:

Um **sólido** é uma forma da matéria que retém sua forma e não flui.
Um **líquido** é uma forma fluida da matéria, que tem superfície bem definida e que toma a forma do recipiente que o contém.
Um **gás** é uma forma fluida da matéria que ocupa todo o recipiente que o contém.

O termo **vapor** é usado para indicar que uma substância, normalmente sólida ou líquida, está na forma de gás. Por isso, falaremos de gelo (a água na forma de sólido), água (na forma de líquido) e vapor de água.

A Figura A.1 mostra como os estados da matéria podem ser distinguidos pelos arranjos e movimentos de seus átomos e moléculas. Em um sólido, como o gelo ou o cobre, os átomos são empacotados de modo a ficarem muito perto uns dos outros, e o sólido é rígido porque os átomos não podem mover-se facilmente. Os átomos de um sólido, porém, não ficam imóveis: eles oscilam em torno de sua posição média e o movimento de oscilação fica mais vigoroso com o aumento da temperatura. Os átomos e moléculas de um líquido têm empacotamento semelhante ao de um sólido, porém eles têm energia suficiente para mover-se, uns em relação aos outros. O resultado é que um líquido, como, por exemplo, a água ou o cobre fundido, flui em resposta a forças como a da gravidade. Em um gás, como o ar (que é uma mistura de nitrogênio e oxigênio, principalmente) e o vapor de água, por exemplo, as moléculas são quase totalmente livres umas das outras: elas se movem pelo espaço em velocidades próximas à do som, eventualmente colidindo e mudando de direção.

(a)

(b)

(c)

FIGURA A.1 Representação molecular dos três estados da matéria. Em cada caso as esferas representam partículas que podem ser átomos, moléculas ou íons. (a) Em um sólido, as partículas têm empacotamento compacto, mas continuam a oscilar. (b) Em um líquido, as partículas têm energia suficiente para se mover, umas em relação às outras. (c) Em um gás, as partículas movem-se quase completamente livres e estão em um movimento aleatório incessante.

A.1 Propriedades físicas

A química trata das "**propriedades**" da matéria, isto é, de suas características. Uma **propriedade física** de uma substância é uma característica que podemos observar ou medir sem mudar a identidade dessa substância. A massa, por exemplo, é uma propriedade física de uma amostra de água; outra, é sua temperatura. As propriedades físicas incluem características, como o ponto de fusão (a temperatura na qual um sólido passa a líquido), a dureza, a cor, o estado da matéria (sólido, líquido ou gás) e a densidade. Uma **propriedade química** refere-se à capacidade de uma substância de transformar-se em outra substância. Uma propriedade química do gás hidrogênio, por exemplo, é que ele que reage

com oxigênio (queima) para produzir água. Uma propriedade química do metal zinco é que ele reage com ácidos para produzir o gás hidrogênio. Quando uma substância sofre uma **alteração física**, sua identidade não muda, porém as propriedades físicas tornam-se diferentes. Quando a água congela, por exemplo, o gelo sólido ainda é água. Quando uma substância sofre, porém, uma **alteração química**, ela se transforma em uma substância completamente diferente. Nesta seção, iremos rever algumas propriedades físicas importantes da matéria.

Cada quantidade física é representada por um símbolo em itálico ou grego inclinado (assim, m para massa, não m). Os resultados de uma medida, o "valor" de uma quantidade física, são registrados como múltiplos de uma **unidade**. Assim, dizer que uma determinada massa vale 15 quilogramas significa que ela vale 15 vezes a unidade "1 quilograma". Os cientistas chegaram a um acordo internacional sobre as unidades que devem ser usadas quando as medidas são registradas, de modo a que os resultados possam ser usados com confiança e corroborados por qualquer pessoa em qualquer lugar do mundo. Você encontrará a maior parte dos símbolos usados neste livro, juntamente com suas unidades, no Apêndice 1.

Uma nota em boa prática: Todas as unidades são registradas com letras romanas, como m para metro e s para segundo, o que as distingue das quantidades físicas a que se referem (como l para comprimento e t para tempo).

O **Sistema Internacional** (SI) é aceito internacionalmente e baseia-se no sistema métrico. Ele define sete unidades básicas que são usadas para expressar todas as quantidades físicas. Por enquanto, precisaremos de:

metro, m	O **metro**, a unidade de comprimento
quilograma, kg	O **quilograma**, a unidade de massa
segundo, s	O **segundo**, a unidade de tempo

Todas as unidades estão definidas no Apêndice 1B. As unidades podem ser modificadas por um prefixo. O conjunto completo está no Apêndice 1B. Alguns exemplos comuns são:

Prefixo	Símbolo	Fator	Exemplo
centi	c	1/100	1 cm = 1/100 m (1 centímetro)
mili	m	1/1000	1 ms = 1/1000 s (1 milissegundo)
quilo	k	1000	1 km = 1000 m (1 quilômetro)

As unidades podem ser combinadas para formar **unidades derivadas** que expressam propriedades mais complexas do que massa, comprimento ou tempo. Por exemplo, o **volume**, V, a quantidade de espaço ocupado por uma substância, é o produto de três comprimentos; logo, a unidade derivada de volume é (metro)^3, representada por m^3. Do mesmo modo, a **densidade**, a massa de uma amostra dividida por seu volume, é uma unidade derivada, expressa em termos da unidade básica de massa dividida pela unidade derivada de volume – isto é, quilograma/(metro)^3, ou seja, kg·m^{-3}.

Uma nota em boa prática: A convenção SI apropriada é que uma potência, como o 3 em cm^3, refere-se à unidade e a seu múltiplo. Em outras palavras, cm^3 deve ser interpretado como (cm)^3 ou 10^{-6} m^3, não como c(m^3) ou 10^{-2} m^3.

Com frequência, é preciso converter medidas de outro conjunto de unidades em unidades SI. Assim, pode ser necessário converter um comprimento medido em polegadas para centímetros. Para converter essas unidades, usamos a relação 1 in = 2,54 cm e, em geral,

unidades dadas ⟶ unidades desejadas

As relações entre as unidades comuns podem ser encontradas na Tabela 5 do Apêndice 1B. Usamos essas relações para construir um **fator de conversão** da forma

$$\text{Fator de conversão} = \frac{\text{unidades desejadas}}{\text{unidades dadas}}$$

E o usamos como:

informação desejada = informação dada × fator de conversão

Ao usar um fator de conversão, tratamos as unidades como quantidades algébricas: elas são multiplicadas ou canceladas na forma normal.

EXEMPLO A.1

Conversão de unidades

Suponha que você está em uma loja – talvez no Canadá ou na Europa – onde tinta só é vendida em litros. Você sabe que precisa de 1,7 qt de uma tinta em particular. A que volume isso corresponde em litros?

Antecipe É útil lembrar que 1 L é ligeiramente maior que 1 qt, logo devemos esperar um volume ligeiramente inferior a 1,7 L.

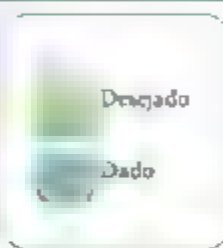
PLANEJE Identifique a relação entre as duas unidades na Tabela 5 do Apêndice 1B:

$$1 \text{ qt} = 0{,}9463525 \text{ L}$$

Agora, aplique o fator de conversão entre as unidades dadas (qt) e as unidades desejadas (L).

RESOLVA

Determine o fator de conversão: (unidades desejadas)/(unidades dadas).

$$\text{Fator de conversão} = \frac{0{,}946\,352\,5 \text{ L}}{1 \text{ qt}}$$

Converta a medida para as unidades desejadas.

$$\text{Volume (L)} = (1{,}7 \text{ qt}) \times \frac{0{,}946\,352\,5 \text{ L}}{1 \text{ qt}} = 1{,}6 \text{ L}$$

Avalie Como esperado, precisaremos de um pouco menos do que 1,7 L. Arredondamos a resposta para dois algarismos significativos, como veremos adiante.

Teste A.1A Expresse em centímetros a altura de uma pessoa que mede 6,00 ft.

Resposta: 183 cm

Teste A.1B Expresse a massa em onças de um pacote de 250 g de um cereal de desjejum.

As respostas para todos os testes B encontram-se no fim do livro.

Com frequência, é necessário converter uma unidade que está elevada a uma potência (inclusive potências negativas). Nestes casos, o fator de conversão deve ser elevado à mesma potência. Por exemplo, para converter uma densidade de 11.700 $kg{\cdot}m^{-3}$ em gramas por centímetro cúbico ($g{\cdot}cm^{-3}$), usamos as duas relações

$$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g e } 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

fazendo:

$$\text{Densidade } (g{\cdot}cm^{-3}) = (11\,700 \text{ kg}{\cdot}m^{-3}) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}}\right)^{-3}$$

$$= (11\,700 \text{ kg}{\cdot}m^{-3}) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3}$$

$$11{,}7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 11{,}7 \text{ g}{\cdot}\text{cm}^{-3}$$

FIGURA A.2 A massa é uma propriedade extensiva, mas a temperatura é intensiva. Estas duas amostras de sulfato de ferro(II) em solução foram tiradas da mesma fonte: elas têm massas diferentes, mas têm a mesma temperatura.

Uma nota em boa prática As unidades são tratadas como quantidades algébricas e multiplicadas e canceladas como números. Por exemplo, na segunda linha deste cálculo usamos a relação

$$\left(\frac{1\,\text{cm}}{10^{-2}\,\text{m}}\right)^{3} = \left(\frac{10^{-2}\,\text{m}}{1\,\text{cm}}\right)^{3} = \frac{10^{-6}\,\text{m}^3}{1\,\text{cm}^3}$$

Teste A.2A Expresse uma densidade de 6,5 $g\cdot mm^{-3}$ em microgramas por nanômetro cúbico ($\mu g\cdot nm^{-3}$).

[***Resposta:*** $6{,}5 \times 10^{-12}\ \mu g\cdot nm^{-3}$]

Teste A.2B Expresse uma aceleração de 9,81 $m\cdot s^{-2}$ em quilômetros por hora ao quadrado.

As propriedades podem ser classificadas segundo sua dependência do tamanho da amostra. Uma **propriedade extensiva** depende do tamanho (extensão) da amostra. Mais precisamente, se um sistema é dividido em partes e verifica-se que a propriedade do sistema completo tem um valor que é a soma dos valores encontrados para a propriedade em todas as partes, então esta propriedade é extensiva. Se isso não acontecer, então a propriedade é intensiva. Em poucas palavras, uma **propriedade intensiva** não depende do tamanho da amostra. O volume é uma propriedade extensiva: 2 kg de água ocupam duas vezes o volume de 1 kg de água. A temperatura é uma propriedade intensiva, porque poderíamos tomar uma amostra de qualquer tamanho de um banho uniforme de água e mediríamos a mesma temperatura (Fig. A.2). A importância da distinção é que identificamos substâncias diferentes por suas propriedades intensivas. Assim, podemos reconhecer uma amostra como água notando sua cor, sua densidade (1,00 $g\cdot cm^{-3}$), seu ponto de fusão (0°C), seu ponto de ebulição (100°C) e o fato de que é um líquido.

Algumas propriedades intensivas são uma razão entre duas propriedades extensivas. Por exemplo, a densidade, *d*, de uma amostra, mencionada acima, é sua massa, *m*, dividida pelo seu volume, *V*:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad \text{ou} \quad d = \frac{m}{V} \qquad (1)$$

A densidade de uma substância independe do tamanho da amostra, porque quando o volume dobra, sua massa também dobra mas a razão entre a massa e o volume permanece constante. A densidade é, portanto, uma propriedade intensiva.

Devemos estar cientes de que a maior parte das propriedades depende do estado da matéria e de condições como temperatura e pressão. Por exemplo, a densidade da água em 0°C é 1,00 $g\cdot cm^{-3}$, mas em 100°C é 0,96 $g\cdot cm^{-3}$. A densidade do gelo em 0°C é 0,92 $g\cdot cm^{-3}$, e a densidade do vapor de água em 100°C e na pressão atmosférica é cerca de 2 000 vezes menor, 0,59 $g\cdot L^{-1}$. A água é incomum porque se expande ligeiramente quando passa a gelo; logo, o gelo tem densidade inferior à da água em 0°C. Normalmente, as substâncias se contraem ligeiramente e têm densidade maior quando congelam.

Unidades de quantidades físicas e escalas de temperatura são discutidas no Apêndice 1B.

EXEMPLO A.2

Cálculo do volume de uma amostra

Qual é o volume ocupado por 5,0 g de prata sólida? A densidade da prata está listada no Apêndice 2D.

Antecipe Podemos ver no Apêndice 2D que a maior parte dos metais tem densidade na faixa de 5 a 20 $g\cdot cm^{-3}$, com muitos deles em torno de 10 $g\cdot cm^{-3}$. Logo, a massa de 1 g deve corresponder a um volume de cerca de 0,1 cm^3. Para 5 g, podemos esperar uma resposta próxima de 0,5 cm^3.

PLANEJE Podemos rearranjar a Eq. 1 em $V = m/d$ e substituir os dados.

RESOLVA A densidade da prata listada no Apêndice 2D é 10,50 $g\cdot cm^{-3}$, logo, o volume de 5,0 g de prata sólida é

De $V = m/d$

$$V = \frac{5{,}0\,\text{g}}{10{,}50\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} = \frac{5{,}0}{10{,}50}\,\text{cm}^3 = 0{,}48\,\text{cm}^3$$

0,78 cm

5,0 g

Avalie O volume calculado, 0,48 cm^3, está próximo do esperado.

Teste A.3A A densidade do selênio é 4,79 $g \cdot cm^{-3}$. Qual é a massa de 6,5 cm^3 de selênio?

Resposta: 31 g]

Teste A.3B A densidade do gás hélio em 0°C e 1,00 atm é 0,17685 $g \cdot L^{-1}$. Qual é o volume de um balão que contém 10,0 g de hélio nas mesmas condições?

(a) (b) (c) (d)

FIGURA A.3 Os furos nestes alvos representam medidas que são (a) precisas e acuradas, (b) precisas mas inacuradas, (c) imprecisas mas na média acuradas e (d) imprecisas e inacuradas.

Todas as quantidades medidas têm alguma incerteza a elas associada. Na ciência, é importante decidir até onde temos certeza dos resultados que encontramos, mas também dos resultados dos cálculos que usam esses valores. Note que no Exemplo A.2 nós escrevemos o resultado de dividir 5,0 por 10,50 como 0,48 e não 0,47619. O número de dígitos do resultado de um cálculo deve refletir o número de dígitos dos dados fornecidos.

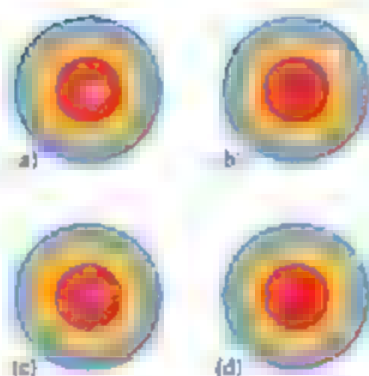
O número de **algarismos significativos** de um valor numérico é o número de dígitos que podem ser justificados pelos dados. Assim, a medida 5,0 g tem dois algarismos significativos (2 as) e 10,50 $g \cdot cm^{-3}$ tem quatro (4 as). O número de algarismos significativos do resultado não pode exceder o número de as dos dados (não se pode gerar confiança usando uma calculadora!), logo, no Exemplo A.2 limitamos o resultado a 2 as, o menor número de algarismos significativos dos dados. O Apêndice 1C dá regras para o registro dos algarismos significativos, bem como as regras para o arredondamento de valores numéricos.

Pode ocorrer ambiguidade quando um número inteiro termina em zero porque o número de algarismos significativos pode ser inferior ao número de dígitos. Por exemplo, 400 pode ter 1, 2 ou 3 as. Para evitar a ambiguidade, quando todos os algarismos de um número que termina em zero são significativos ele é seguido, neste livro, por um ponto decimal. Assim, o número 400. tem 3 as.

Quando os cientistas medem as propriedades de uma substância, eles acompanham e registram a acurácia e a precisão dos dados. Para ter certeza dos resultados, normalmente eles repetem as medidas várias vezes. A **precisão** de uma medida reflete-se no número de algarismos significativos justificados pelo procedimento e depende de quão próximas essas medidas repetidas estão umas das outras. A **acurácia** de uma série de medidas está relacionada a quão próximo o valor médio está do valor real. A ilustração da Figura A.3 distingue precisão de acurácia. Como a ilustração sugere, mesmo medidas precisas podem dar valores inacurados. Se, por exemplo, existe poeira, que não foi percebida, no prato da balança que estamos usando para medir a massa de uma amostra de prata, ainda que possamos registrar as medidas com cinco algarismos significativos (como 5,0450 g, por exemplo), a massa registrada da amostra será inacurada.

As medidas são, frequentemente, acompanhadas por dois tipos de erros. Um **erro sistemático** é um erro que ocorre em todas as medidas repetidas de uma série. Um exemplo é o efeito da poeira no prato da balança, que distorce o resultado obtido para a massa da amostra sempre na mesma direção (a poeira faz cada amostra parecer mais pesada do que realmente é). Um **erro aleatório** é um erro que varia e pode ter média zero em um conjunto de medidas. Um exemplo disso é o efeito de rajadas de ar que passam através de uma janela aberta, que podem mover o prato da balança aleatoriamente para cima e para baixo, diminuindo ou aumentando o resultado da medida da massa. Os cientistas tentam reduzir ao máximo o erro aleatório, realizando muitas medições e tomando a média dos resultados. Os erros sistemáticos são muito mais difíceis de identificar.

Ponto para pensar: Liste alguns procedimentos que os cientistas podem adotar para identificar e eliminar erros sistemáticos.

As propriedades físicas são as que não mudam a identidade de uma substância. As propriedades químicas são as que mudam a identidade de uma substância. As propriedades extensivas dependem da massa da amostra, ao contrário das propriedades intensivas. A precisão de uma medida indica o quão próximo elas estão umas das outras, enquanto a acurácia de uma medida indica o quão próximo a média das medidas está do valor real.

A.2 Força

Uma **força**, F, é uma influência que modifica o estado de movimento de um objeto. Para abrir uma porta, por exemplo, nós exercemos uma força – o impulso inicial para começar o balanço de abertura da porta – e o mesmo acontece ao acertar uma bola com um chute.

FIGURA A.4 (a) Quando uma força atua ao longo da direção de propagação, o módulo da velocidade varia, mas não a direção do movimento. (b) A direção de propagação pode variar sem afetar o módulo da velocidade se a força for aplicada na direção apropriada. Ambas as variações de velocidade implicam em aceleração.

De acordo com a segunda lei do movimento de Newton, quando um objeto experimenta uma força ele sofre **aceleração**. A aceleração, a, de um objeto, a taxa de variação de sua velocidade, é proporcional à força que ele experimenta:

Aceleração ∝ força, ou $a \propto F$

A constante de proporcionalidade entre a força e a aceleração que ela produz é a massa, m, do objeto que experimenta a força:

$$\text{Força} = \text{massa} \times \text{aceleração, ou } F = ma \qquad (2)$$

Essa expressão, na forma $a = F/m$, nos diz que para acelerar um objeto pesado é necessário uma força mais intensa do que para acelerar um objeto mais leve até a mesma velocidade.

A **velocidade**, isto é, a magnitude da taxa de troca de posição, tem intensidade e direção. Então, quando uma força atua, ela pode fazer variar somente a intensidade, somente a direção ou ambas, simultaneamente (Fig. A.4). A intensidade da velocidade de um objeto – a velocidade de mudança de posição independentemente da direção do movimento – é chamada de rapidez, s. Quando aceleramos um carro em linha reta, mudamos a intensidade da velocidade, mas não a direção, porque aplicamos uma força através da rotação das rodas do carro e do seu contato com o chão. Para parar um carro, aplicamos uma força que se opõe ao movimento. Uma força, entretanto, também pode atuar sem mudar a velocidade: se um objeto é forçado a viajar em uma direção diferente na mesma velocidade, ele sofre uma aceleração, porque a velocidade envolve a intensidade e a direção. Quando uma bola bate no chão, por exemplo, a força exercida pelo chão inverte a direção do movimento da bola sem afetar muito sua velocidade.

As forças importantes em química incluem as forças eletrostáticas de atração e repulsão entre partículas carregadas e as forças mais fracas entre moléculas. Os núcleos atômicos exercem forças sobre os elétrons que os cercam e é preciso energia para mover esses elétrons de uma posição até outra posição em uma molécula. Em vez de considerar as forças diretamente, os químicos normalmente se concentram na energia necessária para superá-las. Uma exceção importante, discutida na Técnica Principal 1, que segue o Capítulo 2, é a vibração das moléculas, em que átomos ligados se comportam como se estivessem presos por molas que exercem forças quando as ligações são comprimidas ou afastadas.

A aceleração, a taxa de mudança de velocidade, é proporcional à força aplicada.

A.3 Energia

O joule deve seu nome a James Joule, o cientista inglês do século XIX que contribuiu muito para o estudo do calor.

Algumas reações químicas liberam muita energia (Fig. A.5) e outras absorvem muita energia. Veremos que a compreensão do papel da energia é essencial para o entendimento dos fenômenos químicos e da estrutura de átomos e moléculas. Mas, o que é *energia*?

A palavra *energia* é tão comum em nossa linguagem diária que as pessoas têm uma idéia geral de seu significado. Para chegar a uma resposta técnica, entretanto, teríamos de utilizar a teoria da relatividade, o que está muito além do escopo deste livro. Em química, usamos uma definição prática de **energia**: nós a tratamos como a medida da capacidade de realizar trabalho e definimos **trabalho** como um movimento contra uma força em oposição.

Energia = força × distância

Assim, a energia é necessária para fazer o trabalho de levantar um peso até certa altura ou para forçar uma corrente elétrica através de um circuito. Quanto maior for a energia de um objeto, maior será sua capacidade de realizar trabalho.

A unidade SI de energia é o joule (J). Como se pode ver no Apêndice 1B,

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}$$

Cada batimento do coração humano usa cerca de 1 J de energia e para erguer este livro (cuja massa é 2,0 kg, aproximadamente) do chão até soltá-lo sobre uma mesa de 0,97 m de altura são necessários cerca de 19 J (Fig. A.6). Como as trocas de energia nas reações químicas são da ordem de milhares de joules para as quantidades normalmente estudadas, é mais comum, na química, o uso da unidade prática quilojoule (kJ, em que 1 kJ = 10^3 J).

Uma nota em boa prática: Os nomes de unidades derivados de nomes de pessoas são apresentados sempre com iniciais minúsculas (como em joule, cujo nome é devido ao cientista J. P. Joule), mas os símbolos são sempre em letra maiúscula (como em J para joule).

FIGURA A.5 Quando bromo é derramado em fósforo vermelho, ocorre uma reação química, na qual muita energia é liberada como calor e luz.

Existem três contribuições para a energia: a energia cinética, a energia potencial e a energia eletromagnética. A **energia cinética**, E_c, é a energia dada a um corpo por seu movimento. Para um corpo de massa m movendo-se em uma velocidade v, a energia cinética é

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (3)^*$$

Um asterisco junto ao número da equação significa que ela aparece na Lista de Equações-chave no site deste livro: www.grupoa.com.br/atkinsprincipiosdequimica5ed

Um corpo pesado que viaja rapidamente tem energia cinética elevada. Um corpo em repouso (estacionário, $v = 0$) tem energia cinética igual a zero.

EXEMPLO A.3

Cálculo da energia cinética

Qual é a energia necessária para acelerar uma pessoa e uma bicicleta cuja massa total é 75 kg até 20. mph (8,9 m·s⁻¹), partindo do repouso e desprezando o atrito e a resistência do ar?

PLANEJE Precisamos decidir quanta energia tem de ser dada para chegar à energia cinética do ciclista na velocidade final.

RESOLVA

De $E_c = \frac{1}{2}mv^2$

$$E_c = \frac{1}{2} \times (75\ \text{kg}) \times (8{,}9\ \text{m·s}^{-1})^2$$
$$= \underbrace{3{,}0 \times 10^3}_{k}\ \underbrace{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}}_{J} = 3{,}0\ \text{kJ}$$

Avalie Vemos que um mínimo de 3,0 kJ é necessário. Mais energia será necessária se levarmos em conta a fricção e a resistência do ar.

Teste A.4A Calcule a energia cinética de uma bola cuja massa é 0,050 kg e que viaja à velocidade de 25 m·s⁻¹.

[***Resposta:*** 16 J]

Teste A.4B Calcule a energia cinética de um livro de massa 1,5 kg no momento preciso em que ele atinge seu pé ao cair de uma mesa. Nesse momento, sua velocidade é de 3,0 m·s⁻¹.

FIGURA A.6 A energia necessária para levantar do chão este livro até soltá-lo sobre a mesa é aproximadamente igual a 19 J. A mesma quantidade de energia será liberada se o livro cair da mesa até o chão.

A **energia potencial**, E_p, de um objeto é sua energia em função de sua posição em um campo de forças. Não existe uma fórmula única para a energia potencial de um objeto, porque ela depende da natureza das forças que agem sobre ele. Dois casos simples, entretanto, são importantes em química: a energia potencial gravitacional (para uma partícula em um campo gravitacional) e a energia potencial de Coulomb (para uma partícula com carga em um campo eletromagnético).

A energia potencial também é comumente representada por V. Um campo é uma região em que uma força age.

Um corpo de massa m que está a uma altura h da superfície da Terra tem energia potencial gravitacional dada por

$$E_p = mgh \qquad (4)^*$$

Esta fórmula só se aplica a objetos próximos da superfície da Terra.

em relação a sua energia potencial na superfície (Fig. A.7), em que g é a *aceleração de queda livre* (chamada comumente de "aceleração da gravidade"). O valor de g depende da posição do objeto na Terra, mas os valores típicos de g estão próximos do "*valor padrão*" 9,81 m·s⁻² que usaremos em todos os cálculos. A Equação 4 mostra que, quanto maior for a altitude de um objeto, maior será a sua energia potencial. Por exemplo, quando levantamos este livro do chão até a mesa contra a força oposta da gravidade, aplicamos trabalho sobre o livro e sua energia potencial aumenta.

FIGURA A.7 A energia potencial de uma massa m em um campo gravitacional é proporcional à sua altitude h acima de um certo ponto (neste caso, a superfície da Terra), que corresponde à energia potencial zero.

Uma nota em boa prática: Você verá a energia cinética, algumas vezes, representada por EC e a energia potencial por EP. A prática moderna é representar todas as quantidades físicas por uma única letra (acompanhada, se necessário, por subscritos).

EXEMPLO A.4

Cálculo da variação da energia potencial gravitacional

Uma pessoa com massa 65 kg sobe um lance de escada entre dois andares de um prédio que estão separados por 3,0 m. Qual é a variação da energia potencial da pessoa?

Continua →

FIGURA A.8 Variação da energia potencial de duas cargas opostas (uma representada pelo círculo vermelho e, a outra, pelo círculo verde) com a distância entre elas. Observe que a energia potencial diminui quando as cargas se aproximam.

EXEMPLO A.4 *Continuação*

PLANEJE Para calcular a mudança, podemos supor que a energia potencial da pessoa no andar de baixo é zero e, então, calcular a energia potencial na altura do andar de cima.

RESOLVA A energia potencial da pessoa que está no andar de cima em relação à que ela teria no andar de baixo é

De $E_p = mgh$,

$$E_p = (65\ \text{kg}) \times (9{,}81\ \text{m·s}^{-2}) \times (3{,}0\ \text{m})$$
$$= 1{,}9 \times 10^3\ \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2} = 1{,}9\ \text{kJ}$$

+1,9 kJ
3,0 m

Teste A.5A Qual é a energia potencial gravitacional de um livro (1,5 kg de massa) quando ele está sobre uma mesa de 0,82 m de altura em relação a que teria se estivesse no chão?

[*Resposta:* 12 J]

Teste A.5B Quanta energia tem de ser gasta para levar uma lata de refrigerante (massa 0,350 kg) até o topo do edifício Sears Tower na cidade de Chicago, nos Estados Unidos (altura 443 m)?

A energia decorrente da atração e da repulsão entre cargas elétricas é de grande importância na química, porque ela trata de elétrons, núcleos atômicos e íons, todos com carga. A **energia potencial de Coulomb** de uma partícula de carga Q_1 colocada a uma distância r de outra partícula de carga Q_2 é proporcional às duas cargas e ao inverso da distância entre elas:

$$E_p = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (5)^*$$

Nessa expressão, que se aplica quando as duas cargas estão no vácuo, ε_0 (épsilon zero), uma constante fundamental chamada "permissividade no vácuo" e seu valor $8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{J}^{-1}\text{·C}^2\text{·m}^{-1}$. A energia potencial de Coulomb é obtida em joules quando as cargas são dadas em coulombs (C, a unidade SI de carga) e sua separação, em metros (m). A carga de um elétron é $-e$, com $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C, a "carga fundamental".

O que esta equação nos diz? A energia potencial de Coulomb se aproxima de zero quando a distância entre as duas partículas tende ao infinito. Se as duas partículas têm a mesma carga – se são dois elétrons, por exemplo –, o numerador Q_1Q_2, e portanto E_p, é positivo e a energia potencial *aumenta* (torna-se mais fortemente positiva) quando elas se aproximam (r diminui). Se as partículas têm cargas opostas – um elétron e um núcleo atômico, por exemplo –, então o numerador, e portanto E_p, é negativo e a energia potencial *decresce* (torna-se mais negativa) quando a separação das partículas diminui (Fig. A.8).

FIGURA A.9 Um campo eletromagnético oscila no tempo e no espaço. O campo magnético é perpendicular ao campo elétrico. O comprimento de uma seta em qualquer ponto representa a intensidade do campo nesse ponto e sua orientação representa a direção. Os dois campos são perpendiculares à direção em que a radiação se propaga.

O que chamamos de "energia eletromagnética" é a energia do **campo eletromagnético**, isto é, a energia transportada através do espaço pelas ondas de rádio, ondas de luz e raios X (radiação de energia eletromagnética muito grande). Um campo eletromagnético é gerado pela aceleração de partículas carregadas e tem dois componentes: um **campo elétrico** e um **campo magnético** oscilantes (Fig. A.9). A diferença crucial é que um campo elétrico afeta as partículas carregadas quando elas estão paradas ou em movimento, enquanto um campo magnético só afeta as partículas carregadas quando elas estão em movimento.

A **energia total**, E, de uma partícula é a soma de suas energias cinética e potencial.

$$\text{Energia total} = \text{energia cinética} + \text{energia potencial, ou } E = E_k + E_p \qquad (6)^*$$

Uma característica muito importante da energia total de um objeto é que, se não existem influências externas, ela é constante. A energia cinética e a energia potencial podem converter-se uma na outra, mas sua soma é constante. Resumimos essa observação ao dizer que a *energia é conservada*. As energias cinética e potencial podem se interconverter, mas a soma, para um dado objeto, grande como um planeta ou pequeno como um átomo, é constante.

FIGURA A.10 A energia cinética (representada pela altura da barra verde-clara) e a energia potencial (a barra verde-escura) são interconversíveis, mas sua soma (a altura total da barra) é constante na ausência de influências externas, como a resistência do ar. Uma bola lançada de baixo para cima perde energia cinética à medida que perde aceleração, mas ganha energia potencial. O inverso ocorre quando a bola volta ao chão.

Assim, por exemplo, uma bola jogada para o alto tem, inicialmente, alta energia cinética e energia potencial igual a zero. No máximo de seu voo, ela tem energia cinética igual a zero e alta energia potencial. Ao cair, entretanto, sua energia cinética aumenta e sua energia potencial se aproxima novamente de zero. Em cada estágio, sua energia *total* é igual à energia inicial (Fig. A.10). Quando atinge o chão, a bola não está mais isolada e sua energia é dissipada na forma de **movimento térmico**, o movimento aleatório e caótico de átomos e moléculas. Se adicionássemos as energias cinética e potencial, constataríamos que a energia total da Terra teria aumentado pela mesma quantidade perdida pela bola. Nunca foi observada uma exceção à lei de **conservação de energia**, a observação de que a energia não pode ser criada ou destruída. Uma região do universo – um átomo, por exemplo – pode perder energia, mas outra região terá de ganhar a mesma energia.

Os químicos referem-se com frequência a outros tipos de energia. O termo **energia química** é usado para a mudança de energia que ocorre durante uma reação química, como na combustão de gasolina. A "energia química" não é uma forma especial de energia: ela é simplesmente um nome coloquial para a soma das energias potencial e cinética das substâncias que participam da reação, incluindo as energias cinética e potencial de seus elétrons. O termo **energia térmica** é outro nome coloquial. Neste caso, representa a soma das energias potencial e cinética que provêm dos movimentos de átomos, íons e moléculas.

Energia e massa são equivalentes e podem se interconverter. Einstein deduziu a expressão $E = mc^2$, em que c é a velocidade da luz.

A energia cinética é resultado do movimento; a energia potencial é resultado da posição. Um campo eletromagnético transporta energia através do espaço.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Identificar propriedades como físicas ou químicas, intensivas ou extensivas.

❑ 2 Usar a densidade de uma substância em cálculos (Exemplo A.1).

❑ 3 Calcular a energia cinética de um objeto (Exemplo A.2).

❑ 4 Calcular a energia potencial gravitacional de um objeto (Exemplo A.3).

❑ 5 Distinguir entre as diferentes formas de energia descritas nesta seção.

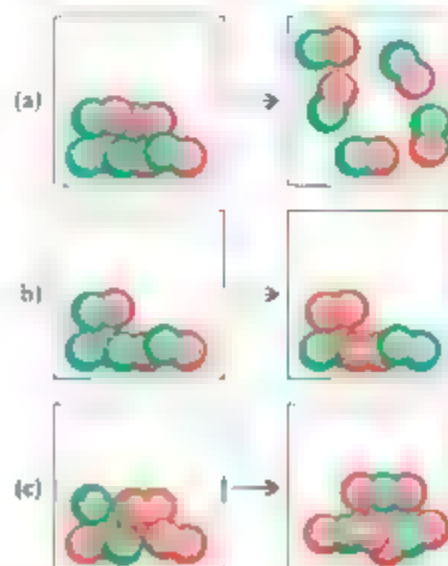
EXERCÍCIOS

A.1 Classifique as seguintes propriedades como físicas ou químicas: (a) os objetos feitos de prata ficam escuros com o tempo; (b) a cor vermelha dos rubis deve-se à presença de íons crômio; (c) o ponto de ebulição do etanol é 78°C.

A.2 Um químico investiga os pontos de ebulição e de fusão, bem como a inflamabilidade da acetona, um componente do removedor de esmalte de unhas. Quais dessas propriedades são físicas e quais são químicas?

A.3 Identifique todas as propriedades físicas e as mudanças nesta afirmação: "A enfermeira de uma pista de corridas mediu a temperatura do corredor e ligou um queimador de propano; quando a água começou a ferver, uma parte do vapor condensou-se na janela fria".

A.4 Identifique todas as propriedades químicas e as mudanças nesta afirmação: "O cobre é um elemento marrom-avermelhado, obtido de minerais que contêm sulfeto de cobre por aquecimento no ar, com formação de óxido de cobre. O aquecimento do óxido de cobre com carbono produz cobre impuro, que é purificado por eletrólise".

A.5 Nos quadros a seguir, as esferas verdes representam os átomos de um elemento e as esferas vermelhas, os átomos de um segundo elemento. Em cada caso, as figuras mostram ou uma mudança física ou uma mudança química. Identifique o tipo de mudança.

A.6 Quais dos quadros do Exercício A.5 mostra uma substância que poderia ser um gás?

A.7 Diga se as seguintes propriedades são extensivas ou intensivas: (a) a temperatura na qual o gelo derrete; (b) a cor do cloreto de níquel; (c) a energia produzida na queima da gasolina; (d) o preço da gasolina.

A.8 Diga se as seguintes propriedades são extensivas ou intensivas: (a) o preço da platina; (b) a umidade da atmosfera; (c) a pressão de ar em um pneu; (d) a dureza do concreto.

A.9 As seguintes unidades podem parecer estranhas, mas já foram usadas. Imagine que elas foram incorporadas ao sistema SI. Reescreva cada valor com o prefixo SI apropriado. (a) 1000 grãos; (b) 0,01 batmans; (c) 1×10^{6} mutchkins.

A.10 As seguintes unidades podem parecer estranhas, mas já foram usadas. Imagine que elas foram incorporadas ao sistema SI. Reescreva cada valor com o prefixo SI apropriado. (a) 1×10^{12} scantlings; (b) 1×10^{-15} palmas; (c) 1×10^{-12} jins.

A.11 Expresse em mililitros o volume de uma amostra de 1,00 copo de leite, considerando que 2 copos = 1 quartilho e 2 quartilhos = 1 quarto.

A.12 A unidade ângström (1 Å = 10^{-10} m) ainda é muito usada para registrar medidas das dimensões de átomos e moléculas. Expresse os seguintes dados em ângströns: (a) o raio de um átomo de sódio, 180 pm (2 as); (b) o comprimento da luz amarela, 550 nm (2 as). (c) Escreva um fator de conversão único entre ângstrons e nanômetros.

A.13 Quando se deixa cair uma peça de um metal inerte cuja massa é 112,32 g em um cilindro graduado que contém 23,45 mL de água, o nível da água sobe para 29,27 mL. Qual é a densidade do metal (em gramas por centímetro cúbico)?

A.14 Quando se deixa cair uma peça de um metal inerte com massa 156,77 g dentro de um cilindro graduado que contém 30,21 mL de água, o nível de água sobe para 48,95 mL. Qual é a densidade do metal (em gramas por centímetro cúbico)?

A.15 A densidade do diamante é 3,51 g·cm^{-3}. A unidade prática internacional (que não é SI) para a pesagem de diamantes é o "quilate" (1 quilate = 200 mg, exatamente). Qual é o volume de um diamante de 0,750 quilates?

A.16 Use dados do Apêndice D para calcular o volume de 1,00 onça de ouro.

A.17 Um balão pesa 43,50 g quando vazio e 105,50 g quando cheio de água. Quando o mesmo balão está cheio de outro líquido, a massa passa a ser 96,75 g. Qual é a densidade do segundo líquido?

A.18 Que volume (em centímetros cúbicos) de chumbo (densidade 11,3 g·cm^{-3}) tem a mesma massa que 215 cm^3 de uma tora de pau-brasil (densidade 0,38 g·cm^{-3})?

A.19 As espaçonaves são comumente forradas com alumínio para proteção contra a radiação. A camada de proteção adequada deve ter 20. g de alumínio por centímetro quadrado. Use dados do Apêndice D para calcular a espessura da proteção necessária.

A.20 Imagine que toda a massa de um átomo está concentrada no núcleo, uma esfera de raio $1{,}5 \times 10^{-3}$ pm. (a) Se a massa de um átomo de carbono é $2{,}0 \times 10^{-23}$ g, qual é a densidade de um núcleo de carbono? O volume de uma esfera de raio r é $\frac{4}{3}\pi r^3$. (b) Qual seria o raio da Terra se sua matéria fosse comprimida até ter a mesma densidade de um núcleo de carbono? (O raio médio da Terra é $6{,}4 \times 10^{3}$ km, e sua densidade média é 5,5 g·cm^{-3}.)

A.21 Quantos algarismos significativos devem ser atribuídos ao resultado do seguinte cálculo?

$$\frac{0{,}082\,06 \times (273{,}15 + 1{,}2)}{1{,}25 \times 7{,}006}$$

A.22 Quantos algarismos significativos devem ser atribuídos ao resultado do seguinte cálculo?

$$\frac{(604{,}01 + 0{,}53) \times 321{,}81 \times 0{,}001\,80}{3{,}530 \times 10^{-3}}$$

A.23 Use os fatores de conversão do Apêndice 1B e do final do livro para expressar as seguintes medidas nas unidades listadas: (a) 4,82 nm em pm; (b) 1,83 mL·min^{-1} em mm^3·s^{-1}; (c) 1,88 ng em kg; (d) 2,66 g·cm^{-3} em kg·m^{-3}; (e) 0,044 g·L^{-1} em mg·cm^{-3}.

A.24 Use os fatores de conversão do Apêndice 1B e do final do livro para expressar as seguintes medidas nas unidades listadas: (a) 36 L em m^3; (b) 45 g·L^{-1} em mg·mL^{-1}; (c) 1,54 mm·s^{-1} em nm·μs^{-1}; (d) 7,01 cm·s^{-2} em km·h^{-2}; (e) US$3,50/galão em peso/litro (1 dólar = 13,1 pesos).

A.25 A densidade de um metal foi medida por dois métodos diferentes. Em cada caso, calcule a densidade e indique que medida é mais precisa. (a) As dimensões de um bloco de seção retangular de um metal foram 1,10 cm × 0,531 cm × 0,212 cm. Sua massa foi 0,213 g. (b) A massa de um cilindro cheio de água até a marca de 19,65 mL é 39,753 g. Quando uma peça do metal foi imersa na água, o nível subiu para 20,37 mL e a massa do cilindro contendo o metal foi 41,003 g.

A.26 Um químico do Trustworthy Labs usou um conjunto de quatro experimentos para determinar a densidade do metal magnésio como 1,68 g·cm^{-3}, 1,67 g·cm^{-3}, 1,69 g·cm^{-3} e 1,69 g·cm^{-3}. Um químico no Righton Labs repetiu as medidas mas encontrou os seguintes valores: 1,72 g·cm^{-3}, 1,63 g·cm^{-3}, 1,74 g·cm^{-3} e 1,86 g·cm^{-3}. O valor aceito para a densidade do magnésio é 1,74 g·cm^{-3}. O que você pode concluir sobre a precisão e a acurácia dos dados dos químicos?

A.27 Os pontos de referência em uma nova escala de temperatura expressa em °X são os pontos de congelamento e de ebulição da água, igualados em 50.°X e 250.°X, respectivamente. (a) Derive uma fórmula para converter temperaturas da escala Celsius para a nova escala. (b) A temperatura de um ambiente confortável é 22°C. Qual é esta temperatura em °X?

A.28 Quando Anders Celsius propôs inicialmente sua escala, ele tomou 100 como o ponto de congelamento da água e 0 como o ponto de ebulição. (a) A que temperatura 25°C corresponderia naquela escala? (b) A que temperatura 98,6°F corresponderia naquela escala?

A.29 A velocidade máxima de uma galinha no chão é 14 km·h^{-1}. Calcule a energia cinética de uma galinha, cuja massa é 4,2 kg, que atravessa uma estrada em sua velocidade máxima.

A.30 Marte orbita o Sol com velocidade média igual a 25 km·s^{-1}. Uma nave espacial que tenta pousar em Marte precisa ajustar-se à velocidade da órbita. Se a massa da nave espacial é $3{,}6 \times 10^{5}$ kg, qual é sua energia cinética quando sua velocidade for igual à de Marte?

A.31 Um veículo cuja massa é 2,8 t reduz sua velocidade de 100. km·h^{-1} para 50. km·h^{-1} ao entrar em uma cidade. Quanta energia poderia ser recuperada em vez de se dissipar como calor? Até que altura, desprezando o atrito e outras perdas, esta energia poderia, ao ser usada, levar o veículo ladeira acima?

A.32 Qual é a energia mínima que um jogador de futebol gasta ao chutar uma bola com massa 0,51 kg sobre uma trave de 3,0 m de altura?

A.33 Tem sido dito ironicamente que o único exercício que algumas pessoas fazem é levar um garfo à boca. Qual é a energia gasta para levantar um garfo cheio, de massa total 40,0 g, até a altura de 0,50 m, 30 vezes durante uma refeição?

A.34 Calcule a energia liberada quando um elétron é trazido do infinito até a distância de 53 pm de um próton. (Esta é a distância mais provável de se encontrar um elétron em um átomo de hidrogênio.) A energia liberada quando um elétron e um próton formam um átomo de hidrogênio é 13,6 elétrons-volt (eV; 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J). Explique a diferença.

A.35 A expressão $E_p = mgh$ aplica-se somente nas vizinhanças da superfície da Terra. A expressão geral para a energia potencial de uma massa m à distância R do centro da Terra (de massa m_T) é $E_p = -Gm_Tm/R$. Escreva $R = R_T + h$, em que R_T é o raio da Terra, e mostre que quando $h \ll R_T$ essa expressão geral se reduz ao caso especial e encontre uma expressão para g. Você vai precisar usar a expansão $(1 + x)^{-1} = 1 - x + \cdots$.

A.36 A expressão para a energia potencial de Coulomb é muito semelhante à expressão da energia potencial gravitacional geral, dada no Exercício A.35. Será que existe uma expressão semelhante a $E_p = mgh$, a mudança de energia potencial quando um elétron muito afastado de um próton se aproxima até uma distância h pequena? Encontre a expressão da forma $E_p = egh$, com uma expressão apropriada para g, usando o mesmo procedimento do Exercício A.35.

B ELEMENTOS E ÁTOMOS

A ciência é a busca da simplicidade. Embora a complexidade do mundo pareça ilimitada, ela tem origem na simplicidade fundamental que a ciência busca descrever. A contribuição da química para essa busca é mostrar como tudo que nos cerca – montanhas, árvores, pessoas, computadores, cérebros, concreto, oceanos – é, de fato, constituído por um punhado de entidades simples.

Os gregos antigos tinham a mesma ideia. Eles pensavam que havia quatro elementos – terra, ar, fogo e água – que podiam produzir todas as outras substâncias quando combinados nas proporções corretas. Seu conceito de elemento é semelhante ao nosso, mas, sabemos agora, com base em experimentos, que existem na realidade mais de 100 elementos que – em várias combinações – compõem toda a matéria da Terra (Fig. B.1).

O Apêndice 2D lista os nomes e os símbolos químicos de todos os elementos e dá a origem dos seus nomes.

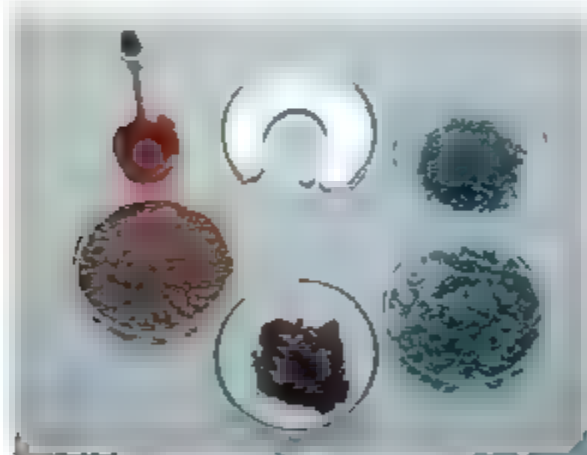



FIGURA B.1 Amostras de elementos comuns. Em sentido horário, a partir do bromo, líquido de cor marrom-avermelhada, estão o mercúrio, líquido prateado e os sólidos iodo, cádmio, fósforo vermelho e cobre.

O nome *átomo* vem do grego e significa "não divisível".

B.1 Átomos

Os gregos perguntavam-se o que aconteceria se eles dividissem a matéria em pedaços cada vez menores. Haveria um ponto no qual teriam de parar, porque os pedaços não teriam mais as mesmas propriedades do conjunto, ou eles poderiam continuar indefinidamente? Sabemos hoje que existe um ponto em que temos de parar. Em outras palavras, a matéria é feita de partículas inimaginavelmente pequenas. A menor partícula possível de um elemento é chamada de **átomo**. A história do desenvolvimento do modelo moderno do átomo é uma excelente ilustração de como os modelos científicos são construídos e revisados e continua no Capítulo 1.

O primeiro argumento convincente em favor dos átomos foi apresentado, em 1807, pelo professor de escola elementar e químico inglês John Dalton (Fig. B.2). Ele mediu muitas vezes a razão entre as massas dos elementos que se combinam para formar as substâncias a que chamamos de "compostos" (veja a Seção C) e verificou que as razões entre as massas mostravam uma tendência. Ele encontrou, por exemplo, 8 g de oxigênio para cada 1 g de hidrogênio em todas as amostras de água que estudou, mas que em outro composto

FIGURA B.2 John Dalton (1766-1844), o professor inglês que usou medidas experimentais para sustentar que a matéria é formada por átomos.

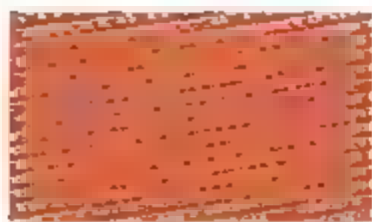



FIGURA B.3 Átomos individuais podem ser vistos como protuberâncias sobre a superfície de um sól do a partir de uma técnica chamada microscopia de varredura por tunelamento (MVT). Esta imagem mostra quanta informação pode ser armazenada nos átomos. As esferas amarelas são átomos de silício distribuídos em uma superfície formada por átomos de ouro e silício em um arranjo que pode ser lido por um microscópio MVT. Estas pequenas filas podem levar a um meio de armazenamento de densidade muito alta.

dos dois elementos (peróxido de hidrogênio), havia 16 g de oxigênio para cada 1 g de hidrogênio. Dados desse tipo levaram Dalton a desenvolver sua **hipótese atômica**:

1. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos.
2. Os átomos de elementos diferentes têm massas diferentes.
3. Um composto utiliza uma combinação específica de átomos de mais de um elemento.
4. Em uma reação química, os átomos não são criados nem destruídos, porém trocam de parceiros para produzir novas substâncias.

Como veremos na Seção B.3, a primeira suposição de Dalton teve de ser modificada porque hoje sabemos que os átomos de um elemento não são idênticos porque podem ter massa ligeiramente diferentes.

Atualmente, a instrumentação de que dispomos fornece evidências muito mais diretas da existência dos átomos do que Dalton dispunha (Fig. B.3). Não existem mais dúvidas de que os átomos existem e que eles são as unidades que formam os elementos. Na verdade, os químicos usam a existência dos átomos para definir o elemento: um **elemento** é uma substância composta por um único tipo de átomo. Até 2008, 112 elementos haviam sido descobertos ou criados, mas em alguns casos somente em quantidades muito pequenas. Assim, quando o elemento 110 foi fabricado, somente dois átomos do elemento foram produzidos e, mesmo assim, eles duraram uma pequena fração de segundo antes de se desintegrar.

Toda a matéria é feita de várias combinações de formas simples da matéria, chamadas elementos químicos. Um elemento é uma substância formada por um único tipo de átomo.

B.2 Modelo nuclear

Desenvolveremos o modelo moderno de um átomo no Capítulo 1. No momento, tudo que precisamos saber é que, de acordo com o **modelo nuclear** corrente, um átomo é formado por um **núcleo** com carga positiva, que é responsável por quase toda a sua massa, cercado por **elétrons** com carga negativa (representados por e^-). Em comparação com o tamanho do núcleo (diâmetro de cerca de 10[illegible] m), o espaço ocupado pelos elétrons é enorme (diâmetro de cerca de 10[illegible], cem mil vezes maior). Se o núcleo de um átomo tivesse o tamanho de uma mosca no centro de um campo de beisebol, então o espaço ocupado pelos elétrons vizinhos seria aproximadamente igual ao tamanho do estádio inteiro (Fig. B.4).

A carga positiva do núcleo cancela exatamente a carga negativa dos elétrons circundantes. Em consequência, o átomo é eletricamente neutro (sem carga). Como cada elétron tem uma carga negativa, para cada um deles deve existir uma partícula com uma carga positiva dentro do núcleo. Essas partículas com carga positiva são chamadas de **prótons** (representados por p) e suas propriedades estão listadas na Tabela B.1. Um próton é praticamente 2 mil vezes mais pesado do que um elétron.

O número de prótons do núcleo atômico de um elemento é chamado de **número atômico**, Z, do elemento. Assim, por exemplo, para o hidrogênio, $Z = 1$, o que nos diz que o núcleo de um átomo de hidrogênio tem um próton. O hélio tem $Z = 2$, logo, seu núcleo contém dois prótons. Henry Moseley, um jovem cientista britânico, foi o primeiro a determinar números atômicos com precisão, pouco tempo antes de ser morto em ação na Primeira Guerra Mundial. Moseley sabia que, quando os elementos são bombardeados com elétrons rápidos, eles emitem raios X. Ele descobriu que as propriedades dos raios X emitidos por um elemento dependem de seu número atômico, e estudando os raios X de muitos elementos foi capaz de determinar seus valores de Z. Desde então, os cientistas determinaram o número atômico de todos os elementos conhecidos (veja a lista de elementos no final do livro).

Os avanços tecnológicos da eletrônica, no início do século XX, levaram à invenção do **espectrômetro de massas**, um instrumento que permite a determinação da massa de um átomo (Fig. B.5). Os espectrômetros de massas serão descritos com mais detalhes na Técnica Principal 6, no fim do Capítulo 18. A espectrometria de massas já foi usada na determinação das massas dos átomos de todos os elementos. Sabemos agora, por exemplo, que a massa de um átomo de hidrogênio é 1,67 × 10[illegible] kg e que a de um átomo de carbono é 1,99 × 10[illegible] kg. As massas dos átomos mais pesados não passam de 5 × 10[illegible] kg, aproximadamente. Sabendo a massa de um átomo, podemos determinar o número desses

FIGURA B.4 Imagine uma mosca no centro deste estádio: seria esse o tamanho relativo do núcleo de um átomo se o átomo fosse ampliado até o tamanho do estádio.

átomos em uma dada massa do elemento, simplesmente dividindo a massa da amostra pela massa de um átomo.

EXEMPLO B.1

Cálculo do número de átomos de uma amostra

Quantos átomos existem em uma amostra de carbono de massa 10,0 g?

Antecipe Como os átomos são muito pequenos, devemos esperar um número muito grande.

PLANEJE É preciso dividir a massa da amostra pela massa de um átomo.

RESOLVA A massa de um átomo de carbono é $1,99 \times 10^{-26}$ kg (dada no texto).

De N = (massa da amostra)/(massa de um átomo),

$$N = \frac{1,00 \times 10^{-2}\ \text{kg}}{1,99 \times 10^{-26}\ \text{kg}} = 5,03 \times 10^{23}$$

Avalie Como antecipamos, o número de átomos, $5,03 \times 10^{23}$, é muito grande.

Uma nota em boa prática Observe que tivemos de converter a unidade de massa que foi dada (gramas para a amostra) em unidades que se cancelam (aqui, quilogramas). É sempre prudente converter todas as unidades nas unidades básicas SI.

Teste B.1A A massa de um átomo de ferro é $9,29 \times 10^{-26}$ kg. Quantos átomos de ferro existem em um ímã de ferro cuja massa é 25,0 g?

[***Resposta:*** $2,69 \times 10^{23}$]

Teste B.1B Um garimpeiro que procurava ouro em um riacho do Alaska coletou 12,3 g de peças finas de ouro conhecidas como "pó de ouro". A massa de um átomo de ouro é $3,27 \times 10^{-25}$. Quantos átomos de ouro ele coletou?

No modelo nuclear do átomo, a carga positiva e quase toda a massa estão concentradas no pequeno núcleo e os elétrons com carga negativa que o rodeiam tomam quase todo o espaço. O número atômico é o número de prótons do núcleo.

B.3 Isótopos

Como frequentemente acontece na ciência, uma técnica nova e mais precisa leva a uma descoberta muito importante. Quando os cientistas usaram os primeiros espectrômetros de massas, eles descobriram – o que causou surpresa – que nem todos os átomos de um elemento têm a mesma massa. Em uma amostra de neônio perfeitamente puro, por exemplo, a maior parte dos átomos tem $3,32 \times 10^{-26}$ kg, isto é, cerca de 20 vezes a massa do átomo de hidrogênio. Alguns átomos de neônio, entretanto, são cerca de 22 vezes mais pesados do que o hidrogênio e, outros, cerca de 21 vezes mais (Fig. B.6). Os três tipos de átomos têm o mesmo número atômico e são, sem nenhuma dúvida, átomos de neônio.

A observação de que existem diferenças de massa entre os átomos de um elemento ajudou os cientistas a refinar o modelo nuclear. Eles perceberam que o núcleo atômico deve conter outras partículas subatômicas além dos prótons e propuseram que ele também deve conter partículas eletricamente neutras, chamadas de **nêutrons** (representados por n). Como os nêutrons não têm carga, sua presença não afeta a carga do núcleo nem o número de elétrons do átomo. Entretanto, eles aumentam substancialmente a massa do núcleo, e, por isso, um número diferente de nêutrons no núcleo dá origem a átomos de massas diferentes, mesmo que os átomos pertençam ao mesmo elemento. Como podemos ver na Tabela B.1, nêutrons e prótons são partículas muito semelhantes, exceto pela carga. Eles são conhecidos como **núcleons**.

O número total de prótons e nêutrons de um núcleo é chamado de **número de massa**, A, do átomo. Um núcleo que tem número de massa A é cerca de A vezes mais pesado do que um átomo de hidrogênio, cujo núcleo tem um só próton. Portanto, se sabemos que um

FIGURA B.5 Um espectrômetro de massas é usado para medir as massas dos átomos. Os elétrons saem do canhão de átomos e são acelerados por um campo magnético por uma diferença de potencial. Usa-se uma bomba para remover o ar. À medida que muda a intensidade do campo magnético, o caminho dos íons acelerados movimenta-se de A para C. Quando o caminho está em B, o detector de íons manda um sinal para o registrador. A massa do íon é proporcional à intensidade de campo magnético necessária para mover o feixe até a posição correta para acertar o detector.

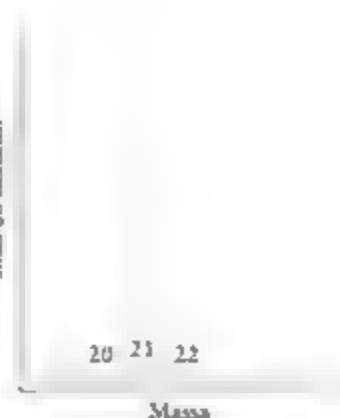



FIGURA B.6 Espectro de massas do neônio. A localização dos picos no eixo x dá a massa dos átomos e as intensidades dão o número relativo de átomos com cada massa.

Outro nome, mais adequado, para o número de massa é *número de núcleons*.

TABELA B.1 Propriedades das partículas subatômicas

Partícula	Símbolo	Carga*	Massa
elétron	e^-	−1	$9{,}109 \times 10^{-31}$
próton	p	+1	$1{,}673 \times 10^{-27}$
nêutron	n	0	$1{,}675 \times 10^{-27}$

*As cargas são dadas como múltiplos da carga de um próton, que, em unidades SI, vale $1{,}602 \times 10^{-19}$ C (veja o Apêndice 1B).

átomo é um certo número de vezes mais pesado do que um átomo de hidrogênio, podemos deduzir o número de massa do átomo. Por exemplo, como a espectrometria de massas mostra que existem três tipos de átomos de neônio que são 20, 21 e 22 vezes mais pesados do que um átomo de hidrogênio, podemos inferir que os números de massa dos três tipos de átomos de neônio são 20, 21 e 22. Como, para cada um deles, $Z = 10$, esses átomos de neônio devem conter 10, 11 e 12 nêutrons, respectivamente (Fig. B.7).

O nome *isótopo* vem das palavras gregas para "o mesmo lugar".

Os átomos que têm o mesmo número atômico (e pertencem ao mesmo elemento) e diferentes números de massa são chamados de isótopos do elemento. Todos os isótopos de um elemento têm exatamente o mesmo número atômico; logo, eles têm o mesmo número de prótons e elétrons. Um isótopo é nomeado escrevendo-se seu número de massa após o nome do elemento, como em neônio-20, neônio-21 e neônio-22. Seu símbolo é obtido escrevendo-se o número de massa como um sobrescrito à esquerda do símbolo químico do elemento, como em ^{20}Ne, ^{21}Ne e ^{22}Ne. Ocasionalmente, coloca-se o número atômico do elemento como um subscrito à esquerda, como na Figura B.7.

Como os isótopos de um elemento têm o mesmo número de prótons e o mesmo número de elétrons, eles têm essencialmente as mesmas propriedades físicas e químicas. Entretanto, as diferenças de massa entre os isótopos do hidrogênio são comparáveis à massa atômica, o que leva a diferenças consideráveis em algumas propriedades físicas e pequenas variações de algumas propriedades químicas. O hidrogênio tem três isótopos (Tabela B.2). O mais comum (^{1}H) não tem nêutrons, logo, o núcleo é formado por um próton isolado. Os outros dois isótopos são menos comuns, mas são tão importantes em química e física nuclear que recebem nomes e símbolos especiais. O isótopo que tem um nêutron (^{2}H) é chamado de *deutério* (D) e o outro, com dois nêutrons (^{3}H), de *trítio* (T).

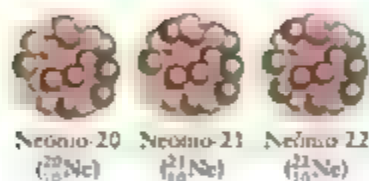



FIGURA B.7 Os núcleos de diferentes isótopos do mesmo elemento têm o mesmo número de prótons, mas número diferente de nêutrons. Estes três diagramas mostram a composição dos núcleos dos três isótopos do neônio. Nesta escala, o átomo deveria ter 1 km de diâmetro. Estes diagramas não têm o objetivo de mostrar como os prótons e os nêutrons estão arranjados dentro do núcleo.

Teste B.2A Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em (a) um átomo de nitrogênio-15; (b) um átomo de ferro-56?

[*Resposta:* (a) 7, 8, 7; (b) 26, 30, 26]

Teste B.2B Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em (a) um átomo de oxigênio-16; (b) um átomo de urânio-236?

Os isótopos de um elemento têm o mesmo número atômico, mas diferentes números de massa. Seus núcleos têm o mesmo número de prótons, mas número diferente de nêutrons.

B.4 Organização dos elementos

Existem 112 elementos conhecidos, dos quais 88 ocorrem em quantidades significativas na Terra e são considerados como naturais. À primeira vista, a idéia de ter de aprender suas

TABELA B.2 Alguns isótopos de elementos comuns

Elemento	Símbolo	Número atômico, Z	Número de massa, A	Abundância (%)
hidrogênio	^{1}H	1	1	99,985
deutério	^{2}H ou D	1	2	0,015
trítio	^{3}H ou T	1	3	—*
carbono-12	^{12}C	6	12	98,90
carbono-13	^{13}C	6	13	1,10
oxigênio-16	^{16}O	8	16	99,76

*Radioativo, vida curta.

FIGURA B.8 Estrutura da Tabela Periódica, com os nomes de algumas regiões e grupos. Os grupos são as colunas verticais, numeradas de 1 a 18. Os períodos são as linhas horizontais, numeradas de 1 a 7 (o Período 1 é a linha superior – hidrogênio e hélio, e não está numerada na figura). Os elementos do grupo principal são os dos Grupos 1, 2 e 13-18, juntamente com o hidrogênio. Os Grupos 1 e 2 formam o bloco s; os Grupos 3-12, o bloco d; e os Grupos 13-18, o bloco p.

propriedades pode parecer impossível. A tarefa se torna mais fácil – e mais interessante – devido a uma das mais importantes descobertas da história da química. Os químicos descobriram que, ao serem listados na ordem crescente do número atômico e arranjados em linhas contendo um certo número deles, os elementos formam famílias cujas propriedades têm tendências regulares. O arranjo dos elementos que mostra as relações entre famílias é chamado de **Tabela Periódica** (ela está impressa no começo deste livro e repetida, de forma esquemática, na Fig. B.8).

A história da descoberta das relações periódicas por Dmitri Mendeleev pode ser encontrada no Quadro 1.2.

As colunas verticais da Tabela Periódica são chamadas de **grupos**. Esses grupos identificam as principais famílias dos elementos. As colunas mais altas (Grupos 1, 2 e 13/III até 18/VIII) são chamadas de **grupos principais** da Tabela. As linhas horizontais são chamadas de **períodos** e são numeradas de cima para baixo. As quatro regiões retangulares da Tabela são chamadas de **blocos** e, por razões relacionadas com a estrutura atômica (Seção 1.13), são também chamadas de s, p, d e f. Os membros do bloco d, com a exceção dos elementos do Grupo 12 (o grupo do zinco), são chamados de **metais de transição**. Como veremos, esses elementos têm caráter de transição entre os metais do bloco s, que reagem vigorosamente, e os metais menos reativos do lado esquerdo do bloco p. Os membros do bloco f, que aparecem na parte inferior da tabela principal (para economizar espaço), são os **metais de transição internos**. A linha superior desse bloco, começando pelo lantânio (elemento 57), do Período 6, inclui os **lantanoides** (conhecidos tradicionalmente como "lantanídeos"), e a linha inferior, começando pelo actínio (elemento 89), do Período 7, são os **actinoides** (conhecidos mais comumente como "actinídeos").

Em algumas versões da Tabela Periódica, você poderá encontrar uma notação diferente para os grupos, com os gases nobres colocados no Grupo VIII, VIIIA ou VIIIB. Essas alternativas estão na tabela impressa, no começo deste livro.

Em algumas versões da Tabela Periódica, os lantanoides começam no lantânio (elemento 57) e os actinoides, no actínio (elemento 89).

Alguns dos grupos principais têm nomes especiais que refletem as propriedades comuns dos elementos daquele grupo. Os elementos do Grupo 1 são chamados de **metais alcalinos**. São, todos, metais macios e brilhantes que fundem em temperaturas baixas. Todos produzem hidrogênio em contato com a água (Fig. B.9) – o lítio moderadamente, mas crescendo em violência à medida que descemos no grupo. Os elementos cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba), do Grupo 2, são chamados de **metais alcalino-terrosos**, mas o nome é frequentemente estendido aos demais membros do grupo. Os metais do Grupo 2 têm muitas propriedades em comum com os metais do Grupo 1, mas suas reações são menos vigorosas.

No lado extremo direito da Tabela, no Grupo 18/VIII, estão os elementos conhecidos como **gases nobres**. Eles têm esse nome porque se combinam com muito poucos elementos – eles são quimicamente neutros. De fato, até a década de 1960, eles eram conhecidos como "gases inertes", porque se pensava que não se combinavam com elemento algum. Os elementos do Grupo 18/VIII são gases incolores e inodoros. Os vizinhos dos gases nobres são os **halogênios** do Grupo 17/VII. Muitas das propriedades dos halogênios mostram variações regulares, do flúor (F) ao cloro (Cl), ao bromo (Br) e ao iodo (I). O flúor, por exemplo, tem cor amarelo-pálida e é um gás quase incolor, o cloro é um gás amarelo-esverdeado; o bromo, um líquido marrom-avermelhado; e o iodo, um sólido roxo-escuro

FIGURA B.9 Os metais alcalinos reagem com a água, produzindo o gás hidrogênio e calor. O potássio reage vigorosamente, produzindo tanto calor que o hidrogênio produzido incendeia-se.

FIGURA B.10 Os halogênios são elementos coloridos. Da esquerda para a direita: o cloro é um gás amarelo-esverdeado; o bromo é um líquido marrom-avermelhado (seu vapor preenche o frasco); e o iodo é um sólido roxo-escuro (observe os pequenos cristais).

(Fig. B.10). Todos os halogênios ocorrem, na forma elementar, como moléculas diatômicas: F_2, Cl_2, Br_2 e I_2.

No topo da Tabela Periódica, sozinho, está o hidrogênio. Algumas Tabelas colocam o hidrogênio no Grupo 1, outras, no Grupo 17/VII, e outras, ainda, em ambos os grupos. Nós vamos tratá-lo como um elemento muito especial e não o colocaremos em nenhum grupo.

Os metais são, em sua maioria, sólidos. Somente dois elementos (mercúrio e bromo) são líquidos nas temperaturas comuns e somente 11 são gases. Os elementos são classificados como metais, não metais e metaloides:

> Um **metal** conduz eletricidade, tem brilho, é maleável e dúctil.
> Um **não metal** não conduz eletricidade e não é maleável nem dúctil.
> Um **metaloide** tem a aparência e algumas propriedades de metal, mas se comporta quimicamente como um não metal, dependendo das condições.

FIGURA B.11 Todos os metais podem ser deformados por marteladas. O ouro chega a formar uma folha tão fina que a luz pode atravessá-la. Aqui, é possível ver a luz de uma chama através da folha de ouro.

Uma substância maleável (da palavra latina para "martelo") pode ser martelada até transformar-se em folhas finas (Fig. B.11). Uma substância dúctil (da palavra latina para "alongamento") pode ser alongada em fios. O cobre, por exemplo, é um metal. Ele conduz eletricidade, tem brilho quando polido e é maleável. É tão dúctil que é facilmente transformado em fios. O enxofre, por outro lado, é um não metal. Esse sólido quebradiço amarelo não conduz eletricidade e não pode ser transformado em folhas finas por pressão, nem em fios. As distinções entre metais e metaloides e entre metaloides e não metais não são muito precisas (e nem sempre são feitas), mas os sete elementos mostrados na Figura B.12, na diagonal entre os metais, à esquerda, e os não metais, à direita, são frequentemente considerados metaloides.

A Tabela Periódica é um sumário muito útil das propriedades dos elementos. Mesmo se nunca tivéssemos ouvido falar do ósmio (Os), poderíamos olhar a Tabela Periódica e ver que ele é um metal, porque fica à esquerda dos metaloides (todos os elementos do bloco d são metais). Semelhantemente, mesmo se os químicos não tivessem investigado as reações do radônio (Rn) – que é um gás radioativo perigoso –, poderíamos antecipar que ele se parece com os demais gases nobres, particularmente com o seu vizinho imediato do Grupo 18/VIII, o xenônio (Xe), e forma muito poucos compostos. À medida que você trabalhar

FIGURA B.12 Localização dos sete elementos comumente chamados de metaloides: esses elementos têm características de metais e de não metais. Outros elementos, notadamente o berílio e o bismuto, são algumas vezes incluídos nessa classificação. O boro (B), embora não tenha a aparência de um metal, é incluído porque se parece quimicamente com o silício (Si).

com este texto e encontrar um novo elemento, é uma boa ideia ir buscá-lo na Tabela Periódica, identificar seus vizinhos e tentar predizer suas propriedades.

> ***A Tabela Periódica é um arranjo dos elementos que reflete suas relações de família. Os membros do mesmo grupo normalmente mostram a mesma tendência nas propriedades.***

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Descrever a estrutura de um átomo.

❑ 2 Encontrar o número de átomos em uma dada massa de um elemento (Exemplo B.1).

❑ 3 Encontrar o número de nêutrons, prótons e elétrons de um isótopo (Teste B.2).

❑ 4 Descrever a organização da Tabela Periódica e as características dos elementos em diferentes regiões da Tabela.

EXERCÍCIOS

B.1 A massa de um átomo de berílio é $1{,}50 \times 10^{-26}$ kg. Quantos átomos de berílio existem em 0,210 g de um filme de berílio usado como janela de tubos de raios X?

B.2 A massa de um átomo de flúor é $3{,}16 \times 10^{-26}$ kg. Quantos átomos de flúor estão presentes em um tanque de 3,50 L de gás flúor? A densidade do gás flúor no tanque é $0{,}777\ g{\cdot}L^{-1}$.

B.3 Dê o número de prótons, nêutrons e elétrons de um átomo de (a) boro-11; (b) ^{10}B; (c) fósforo-31; (d) ^{234}U.

B.4 Dê o número de prótons, nêutrons e elétrons de um átomo de (a) trítio, ^{3}H; (b) ^{69}Ga; (c) selênio-79; (d) ^{244}Cm.

B.5 Identifique o isótopo que tem átomos com (a) 117 nêutrons, 77 prótons e 77 elétrons; (b) 12 nêutrons, 10 prótons e 10 elétrons; (c) 28 nêutrons, 23 prótons e 23 elétrons.

B.6 Identifique o isótopo que tem átomos com (a) 106 nêutrons, 76 prótons e 76 elétrons; (b) 30 nêutrons, 28 prótons e 28 elétrons; (c) 21 nêutrons, 20 prótons e 20 elétrons.

B.7 Complete a seguinte tabela:

Elemento	Símbolo	Prótons	Nêutrons	Elétrons	Número de massa
	^{36}Cl				
		30			65
			20	20	
lantânio			80		

B.8 Complete a seguinte tabela:

Elemento	Símbolo	Prótons	Nêutrons	Elétrons	Número de massa
ósmio					190
	^{118}Sn				
		74			184
			30	25	

B.9 (a) Que características têm em comum os átomos de argônio-40, potássio-40 e cálcio-40? (b) Em que eles são diferentes? (Pense nos números e tipos de partículas subatômicas.)

B.10 (a) Que características têm em comum os átomos de manganês-55, ferro-56 e níquel-58? (b) Em que eles são diferentes? (Pense nos números de cada tipo de partícula subatômica.)

B.11 Determine a fração da massa total de um átomo de ^{56}Fe que é decorrente dos (a) nêutrons; (b) prótons; (c) elétrons. (d) Qual é a massa de prótons de um automóvel de 1,000 t? Suponha que a massa total do veículo é devido ao ^{56}Fe.

B.12 (a) Determine o número total de prótons, nêutrons e elétrons de uma molécula de tetrafluoreto de carbono, CF_4, supondo que todos os átomos são dos isótopos mais estáveis dos elementos. (b) Qual é a massa total de prótons, nêutrons e elétrons de uma molécula de tetrafluoreto de carbono? Calcule as três massas.

B.13 Nomeie os elementos (a) Sc; (b) Sr; (c) S; (d) Sb. Verifique seus números de grupo na Tabela Periódica. Identifique cada um como metal, não metal ou metaloide.

B.14 Nomeie os elementos (a) F (b) Pr; (c) Po; (d) Pd. Verifique seus números de grupo na Tabela Periódica. Identifique cada um como metal, não metal ou metaloide.

B.15 Escreva o símbolo do (a) estrôncio; (b) xenônio; (c) silício. Classifique cada um deles como metal, não metal ou metaloide.

B.16 Escreva o símbolo do (a) tálio; (b) európio; (c) cádmio. Classifique cada um deles como metal, não metal ou metaloide.

B.17 Liste os nomes, os símbolos e os números atômicos dos halogênios. Identifique o estado físico normal de cada um.

B.18 Liste os nomes, os símbolos e os números atômicos dos metais alcalinos. Caracterize suas reações com a água e descreva a tendência de seus pontos de fusão.

B.19 Identifique na Tabela Periódica o bloco a que pertencem os seguintes elementos: (a) zircônio, (b) As, (c) Ta, (d) bário, (e) Si, (f) cobalto.

B.20 Descreva três propriedades físicas típicas dos (a) metais; (b) não metais.

B.21 Identifique o elemento que tem átomos com 118 nêutrons e número de massa 200 e determine o número de seu grupo na Tabela Periódica. O elemento é um metal, um não metal ou um metaloide?

B.22 Identifique o elemento que tem átomos com 74 nêutrons e número de massa 127 e determine o número de seu grupo na Tabela Periódica. O elemento é um metal, um não metal ou um metaloide?

C COMPOSTOS

Os poucos elementos que constituem nosso mundo combinam-se para produzir a matéria em uma aparentemente ilimitada variedade de formas. Basta olhar para a vegetação, a carne, as paisagens, os tecidos, os materiais de construção e outras coisas à nossa volta para apreciar a maravilhosa variedade do mundo material. Uma parte da química é a **análise**: a identificação dos elementos que se combinaram para formar uma substância. Outro aspecto da química é a **síntese**: o processo de combinar elementos para produzir compostos ou de converter um composto em outro. Se os elementos são o alfabeto da química, então os compostos são suas peças de teatro, poemas e histórias.

C.1 O que são compostos?

Um **composto** é uma substância eletricamente neutra formada por dois ou mais elementos diferentes cujos átomos estão em uma proporção definida. Um **composto binário** é formado por dois elementos. A água, por exemplo, é um composto binário de hidrogênio e oxigênio, com dois átomos de hidrogênio para cada átomo de oxigênio. Qualquer que seja a fonte de água, sua composição é a mesma. Sem dúvida, uma substância com uma razão atômica diferente não seria água! O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por exemplo, tem um átomo de hidrogênio para cada átomo de oxigênio.

FIGURA C.1 O enxofre elementar queima com uma chama azul e produz o gás denso dióxido de enxofre, um composto de enxofre e oxigênio.

Os compostos podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os **compostos orgânicos** contêm o elemento carbono e, normalmente, também o hidrogênio. Existem milhões de compostos orgânicos, inclusive combustíveis, como o metano ou o propano, açúcares, como a glicose e a sacarose, e a maior parte dos medicamentos. Esses compostos são chamados de orgânicos porque se acreditava, incorretamente, que só poderiam ser sintetizados pelos organismos vivos. Os **compostos inorgânicos** são todos os demais compostos. Eles incluem água, sulfato de cálcio, amônia, sílica, ácido clorídrico e muitos outros. Além disso, compostos muito simples de carbono, particularmente o dióxido de carbono e os carbonatos, que incluem o giz (carbonato de cálcio), são tratados como compostos inorgânicos. Os **compostos intermetálicos** são compostos inorgânicos formados quando os átomos de dois metais se ligam em proporções específicas. São exemplos o nitinol, NiTi, que é usado em arames ortodônticos, armações flexíveis de óculos e tubos que se expandem nas artérias para aumentar o fluxo de sangue (*stents*), Ag_3Sn, usado em obturações dentárias, e FeCo, usado em ímãs.

Em um composto, os elementos não estão apenas misturados. Seus átomos estão unidos, ou *ligados*, uns aos outros de maneira específica, devido a uma reação química (veja a Seção A). O resultado é uma substância com propriedades químicas e físicas diferentes das dos elementos que a formam. Quando o enxofre se queima no ar, por exemplo, ele se combina com o oxigênio para formar o dióxido de enxofre. O enxofre, um sólido amarelo, e o oxigênio, um gás inodoro, produzem um gás incolor, irritante e venenoso (Fig. C.1).

As ligações são discutidas com mais detalhes nos Capítulos 2 e 3.

Os químicos determinaram que os átomos podem ligar-se para formar moléculas ou podem participar de compostos como íons:

Uma **molécula** é um grupo discreto de átomos ligados em um arranjo específico.
Um **íon** é um átomo ou um grupo de átomos com carga positiva ou negativa.

O nome íon vem da palavra grega para "ir", porque as partículas carregadas vão ao encontro de um eletrodo carregado ou fogem dele.

Um íon com carga positiva é chamado de **cátion** e um íon com carga negativa, de **ânion**. Assim, um átomo de sódio com carga positiva é um cátion, representado como Na^+. Um átomo de cloro com carga negativa é um ânion, representado como Cl^-. Um exemplo de cátion "poliatômico" (muitos átomos) é o íon amônio, NH_4^+, e um exemplo de ânion poliatômico é o íon carbonato, CO_3^{2-}. Observe que este último tem duas cargas negativas. Um **composto iônico** é formado por íons, em uma razão tal que o total é eletricamente neutro. Um **composto molecular** é formado por moléculas eletricamente neutras.

Os prefixos *cat-* e *an-* vêm das palavras gregas "para baixo" e "para cima". Os íons com cargas opostas viajam em sentidos opostos quando colocados em um campo elétrico.

Em geral, os compostos binários formados por dois não metais são moleculares e os formados por um metal e um não metal são iônicos. A água (H_2O) é um exemplo de composto molecular binário e o cloreto de sódio (NaCl) é um exemplo de composto iônico binário. Como veremos, esses dois tipos de compostos têm propriedades características e o

conhecimento do tipo de composto que estamos estudando pode dar informações importantes sobre suas propriedades.

> *Os compostos são combinações de elementos nas quais os átomos de elementos diferentes estão em uma razão constante e característica. Um composto é classificado como molecular se ele é feito de moléculas e como iônico se é feito de íons.*

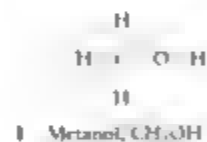
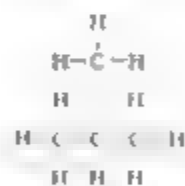
C.2 Moléculas e compostos moleculares

A **fórmula química** de um composto representa sua composição em termos de símbolos químicos. Os subscritos mostram o número de átomos de cada elemento que estão presentes na menor unidade representativa do composto. Para compostos moleculares, é comum usar a **fórmula molecular**, uma fórmula química que mostra quantos átomos de cada tipo de elemento estão presentes em uma única molécula do composto. Assim, por exemplo, a fórmula molecular da água é H_2O, isto é, cada molécula contém um átomo de O e dois átomos de H. A fórmula molecular da estrona, um hormônio sexual feminino, é $C_{18}H_{22}O_2$, mostrando que uma molécula de estrona contém 18 átomos de C, 22 átomos de H e 2 átomos de O. A molécula de um hormônio sexual masculino, a testosterona, apresenta pouca diferença. Sua fórmula molecular é $C_{19}H_{28}O_2$. Pense nas consequências desta pequena diferença!

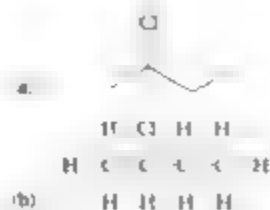
Alguns elementos também existem na forma molecular. Exceto os gases nobres, todos os elementos que são gases na temperatura normal são **moléculas diatômicas**, isto é, moléculas que só têm dois átomos. As moléculas do gás hidrogênio, por exemplo, contêm dois átomos de hidrogênio e são representadas por H_2. A forma mais comum do oxigênio contém moléculas diatômicas e é conhecida formalmente como dioxigênio, O_2. O enxofre sólido existe como moléculas S_8 e o fósforo, como moléculas P_4. O nitrogênio e todos os halogênios existem como moléculas diatômicas: N_2, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2.

A **fórmula estrutural** indica como os átomos estão ligados, mas não mostra seu arranjo no espaço tridimensional. Por exemplo, a fórmula molecular do metanol é CH_4O, e sua fórmula estrutural é mostrada em (1): cada linha representa uma ligação química (a ligação entre dois átomos) e cada símbolo, um átomo. As fórmulas estruturais são muito claras, mas são incômodas. Por isso, os químicos as condensam e escrevem, por exemplo, CH_3OH para representar o metanol. Esta fórmula estrutural "condensada" indica os agrupamentos de átomos e resume a fórmula estrutural completa. Na maior parte dos casos, os símbolos e subscritos representam átomos ligados ao elemento precedente na fórmula. Um grupo de átomos unidos a outro átomo da molécula é colocado entre parênteses. Por exemplo, o metil-propano (2) tem um grupo *metila* ($-CH_3$) unido ao átomo de carbono central de uma cadeia de três carbonos e sua fórmula estrutural condensada é escrita como $CH_3CH(CH_3)CH_3$ ou $HC(CH_3)_3$.

A riqueza da química orgânica vem, em parte, do fato de que, embora quase sempre o carbono forme quatro ligações, ele pode formar cadeias e anéis muito variados. Outra fonte de sua riqueza é que os átomos de carbono podem ligar-se uns aos outros por vários tipos de ligações químicas. Veremos no Capítulo 2 que os átomos podem juntar-se a partir de ligações simples, indicadas por uma linha simples (C—C), ligações duplas, representadas por uma linha dupla (C=C), e ligações triplas, representadas por uma linha tripla (C≡C). Um átomo de carbono pode formar quatro ligações simples, duas ligações duplas ou qualquer combinação que resulte em quatro ligações, como uma ligação simples e uma tripla.

Os químicos orgânicos encontraram um modo de representar estruturas moleculares muito complexas de maneira muito simples, sem mostrar os átomos de C e H explicitamente. Uma **estrutura de linhas** representa uma cadeia de átomos de carbono por uma linha em ziguezague, na qual cada linha curta indica uma ligação e o fim de cada linha, um átomo de carbono. Os átomos diferentes de C e H são explicitados. As ligações duplas são representadas por uma linha dupla e, uma ligação tripla, por uma linha tripla. Como o átomo de carbono forma sempre quatro ligações nos compostos orgânicos, não há necessidade de mostrar explicitamente as ligações C—H. Basta completar mentalmente a fórmula com o número correto de átomos de hidrogênio: compare a estrutura de linhas do 2-cloro-butano, $CH_3CHClCH_2CH_3$ (3a) com a fórmula estrutural (3b). As estruturas de linhas são particularmente úteis no caso de moléculas complexas, como a testosterona (4). Elas serão usadas ocasionalmente nos primeiros capítulos deste livro e serão explicadas com mais detalhes no Capítulo 18. Por enquanto, basta saber que uma estrutura de linhas é uma forma de

1 Metanol, CH_3OH

2 Metil-propano, $CH_3CH(CH_3)CH_3$

(a)

(b)

3 2-Cloro-butano, $CH_3CHClCH_2CH_3$

4 Testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$

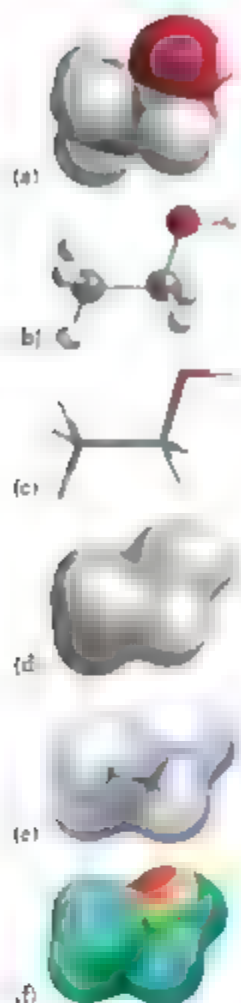



FIGURA C.2 Representações de uma molécula de etanol: (a) modelo de bolas, (b) bolas e palitos, (c) varetas, (d) superfície de isodensidade, (e) superfície transparente de isodensidade, (f) superfície de potencial eletrostático ("elpot").

FIGURA C.3 Um sólido iônico é um arranjo de cátions e ânions dispostos em uma certa ordem. Esta ilustração mostra o arranjo dos cátions sódio (Na^+) e ânions cloreto (Cl^-) em um cristal de cloreto de sódio (o sal de cozinha comum). As faces do cristal estão onde as camadas de íons se interrompem.

apresentar a "conectividade" de uma molécula, um retrato dos átomos que se ligam e como eles o fazem.

Outro aspecto importante de um composto molecular é sua forma. A representação pictográfica das moléculas que mostra mais precisamente suas formas é a feita por gráficos de computadores das estruturas calculadas. Um exemplo é o **modelo de bolas** de uma molécula de etanol, mostrado na Fig. C.2a. Os átomos são representados por esferas coloridas (observe que não são as cores reais dos átomos!) que se ajustam umas às outras. Os raios dos átomos são determinados por cálculos, já que os átomos não têm superfícies rígidas, e a superfície mostrada usa um corte limite da densidade eletrônica, normalmente 90 ou 95%. Outra representação da mesma molécula, chamada de **modelo de bolas e palitos**, é mostrada na Fig. C.2b. Cada bola representa a localização de um átomo e os palitos representam as ligações. Embora esse tipo de modelo não represente a forma molecular tão bem como o modelo de bolas, é mais fácil de desenhar e de interpretar.

Os químicos usam vários outros tipos de imagens para representar a estrutura molecular. Uma **estrutura de varetas** é muito semelhante à de bolas e palitos, porém, sem as bolas. Os átomos diferentes são representados por cores diferentes nas extremidades das varetas que os ligam. As estruturas de linhas e as estruturas de varetas (lembre-se de 4) são úteis para mostrar a estrutura de moléculas complexas. Mais sofisticadas do que qualquer uma dessas representações são as imagens que mostram a distribuição dos elétrons na molécula. A nuvem na Fig. C.2d, por exemplo, mostra como os elétrons se distribuem na molécula de etanol. É um exemplo de uma **superfície de isodensidade** e dá uma idéia muito real da forma de uma molécula (no entanto, é difícil interpretá-la em termos da localização dos átomos). A Fig. C.2e mostra o mesmo diagrama, porém a superfície de isodensidade tornou-se transparente e uma estrutura em varetas foi colocada em seu interior, para facilitar a interpretação.

Os químicos precisam, também, conhecer a distribuição das cargas elétricas de uma molécula porque ela afeta as propriedades físicas e químicas. Para isso, eles usam, às vezes, uma **superfície de potencial eletrostático** (uma superfície "elpot") na qual a carga é calculada em cada ponto da superfície de isopotencial e mostrada em cores diferentes, como na Fig. C.2f. A tonalidade azul indica que a carga positiva dos núcleos supera a carga negativa dos elétrons naquele ponto. A tonalidade vermelha indica o oposto.

Ponto para pensar: Que tipo de representação de moléculas você usaria para estudar as distâncias de ligação? E o volume da molécula?

Uma fórmula molecular mostra a composição de uma molécula em termos dos átomos de cada elemento presente. Estilos diferentes de modelos moleculares são usados para enfatizar características moleculares diferentes.

C.3 Íons e compostos iônicos

Se quisermos visualizar os compostos iônicos, teremos de imaginar um grande número de cátions e ânions, juntos, em um arranjo regular tridimensional. Os íons se ligam pela atração entre as cargas opostas. Cada cristal de cloreto de sódio, por exemplo, é um conjunto ordenado com um número muito grande de íons Na^+ e Cl^- que se alternam (Fig. C.3). Cada cristal de uma pitada de sal contém mais íons do que todas as estrelas do universo visível.

O modelo nuclear do átomo explica facilmente a existência de **íons monoatômicos** (íons de um átomo). Quando um elétron é removido de um átomo neutro, a carga dos elétrons remanescentes não mais cancela a carga positiva do núcleo (Fig. C.4). Como um elétron tem uma unidade de carga negativa, cada elétron removido de um átomo neutro deixa um cátion com uma unidade de carga positiva. Assim, um cátion sódio, Na^+, é um átomo de sódio que perdeu um elétron. Quando um átomo de cálcio perde dois elétrons, torna-se o íon cálcio, com duas cargas positivas, Ca^{2+}.

Cada elétron ganho por um átomo aumenta a carga negativa em uma unidade (Fig. C.5). Por isso, quando um átomo de flúor ganha um elétron, torna-se o íon fluoreto, com uma carga negativa, F^-. Quando um átomo de oxigênio ganha dois elétrons, torna-se o íon

óxido, com duas cargas, O^{2-}. Quando um átomo de nitrogênio ganha três elétrons, torna-se o íon nitreto, com três cargas, N^{3-}.

A Tabela Periódica ajuda a determinar que tipo de íons um elemento pode formar e que cargas ele pode assumir. Mais detalhes serão fornecidos no Capítulo 2, mas podemos adiantar os padrões. Uma tendência importante é que os elementos metálicos – os que estão à esquerda da Tabela Periódica – formam, normalmente, cátions pela perda de elétrons. Os elementos não metálicos – os que estão à direita da Tabela – formam, comumente, ânions pelo ganho de elétrons. Por isso, os metais alcalinos formam cátions e os halogênios formam ânions.

A Figura C.6 mostra outro padrão observado nas cargas dos íons. No caso dos elementos dos Grupos 1 e 2, por exemplo, a carga dos íons é igual ao número do grupo. Assim, o césio, do Grupo 1, forma íons Cs^{+}; o bário, do Grupo 2, forma íons Ba^{2+}. A Figura C.6 mostra, também, que os elementos do bloco *d* e alguns dos metais mais pesados dos Grupos 13/III e 14/IV podem formar cátions com cargas diferentes. Um átomo de ferro, por exemplo, pode perder dois elétrons para formar o Fe^{2+} ou três elétrons para formar o Fe^{3+}. O cobre pode perder um elétron para formar o Cu^{+} ou dois elétrons para formar o Cu^{2+}.

A Figura C.7 lista alguns dos ânions comuns em compostos. Vemos surgir outro padrão: um elemento do lado direito da Tabela forma um ânion com carga negativa igual à distância entre o grupo do elemento e o dos gases nobres. O oxigênio está dois grupos afastado dos gases nobres e forma o íon óxido, O^{2-}. O fósforo, que está três grupos afastado, forma o íon fosfeto, P^{3-}. Mais especificamente, se o número do Grupo é N (no sistema 1-18), a carga dos ânions que se formam é $N - 18$.

O padrão de formação de íons pelos elementos do grupo principal pode ser resumido em uma regra simples: para os átomos mais à esquerda ou mais à direita da Tabela Periódica, os átomos perdem ou ganham elétrons até atingir o número de elétrons do átomo do gás nobre mais próximo.

Por isso, o magnésio perde dois elétrons e torna-se Mg^{2+}, que tem o número de elétrons do átomo de neônio. O selênio ganha dois elétrons e torna-se Se^{2-}, que tem o número de elétrons do criptônio.

Os elementos metálicos normalmente formam cátions, os elementos não metálicos normalmente formam ânions. As cargas dos íons monoatômicos estão relacionadas ao grupo a que pertencem na Tabela Periódica.

FIGURA C.4 Um átomo de sódio neutro (à esquerda) é formado por um núcleo com 11 prótons circundado por 11 elétrons. Quando um dos elétrons é perdido, os 10 elétrons restantes só cancelam a carga de 10 prótons. O íon resultante (à direita) tem uma carga total positiva.

FIGURA C.5 Um átomo neutro de flúor (à esquerda) é formado por um núcleo com 9 prótons circundado por 9 elétrons. Quando o átomo ganha um elétron, as 9 cargas positivas dos prótons só cancelam 9 das cargas dos 10 elétrons. O íon resultante (à direita) tem uma carga negativa.

FIGURA C.6 Cátions típicos formados por alguns elementos selecionados da Tabela Periódica. Os metais de transição (Grupos 3-11) formam um grande número de cátions variados. Mostramos aqui apenas alguns deles.

FIGURA C.7 Ânions monoatômicos típicos formados por alguns elementos selecionados da Tabela Periódica. Observe que a carga de cada íon depende do número de seu grupo. Somente os não metais formam ânions monoatômicos nas condições usuais.

EXEMPLO C1

Identificação da carga provável de um íon monoatômico

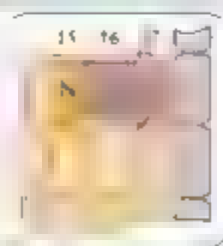
Que íons (a) o nitrogênio e (b) o cálcio provavelmente formam?

Antecipe O nitrogênio é um não metal, logo, espera-se que ele forme um ânion. O cálcio é um metal, logo espera-se que ele forme um cátion.

PLANEJE Identifique o grupo a que cada elemento pertence e decida se ele tende a perder ou a ganhar elétrons para atingir o número de elétrons do gás nobre mais próximo. Comumente, um não metal forma um ânion de carga $N - 18$ e um metal dos Grupos 1 ou 2 forma um cátion de carga N, em que N é o número do grupo.

RESOLVA

(a) O nitrogênio (N) pertence ao Grupo 15/V e é um não metal.

$N = 15$, logo $N - 18 = -3$. O nitrogênio forma N^{3-}.

(b) O cálcio (Ca) está no Grupo 2 e é um metal.

$N = 2$, logo o cálcio forma Ca^{2+}.

Teste C.1A Que íons (a) o iodo e (b) o alumínio devem formar?

[***Resposta:*** (a) Íon iodeto, I^-; (b) íon alumínio, Al^{3+}]

Teste C.1B Que íons (a) o enxofre e (b) o potássio devem formar?

5 Íon carbonato, CO_3^{2-}

6 Íon fosfato, PO_4^{3-}

Muitos íons são **diatômicos**, isto é, são formados por dois átomos ligados; outros são **poliatômicos**, isto é, são formados por três ou mais átomos ligados. Em ambos os casos, eles podem ter carga total positiva ou negativa. Assim, o íon cianeto, CN^-, é diatômico e o íon amônio, NH_4^+, é poliatômico. Os ânions poliatômicos mais comuns são os **oxoânions**, ânions poliatômicos que contêm oxigênio. Eles incluem os ânions carbonato, CO_3^{2-}; nitrato, NO_3^-, fosfato, PO_4^{3-}, e sulfato, SO_4^{2-}. O íon carbonato (5), por exemplo, tem três átomos de O ligados a um átomo de C, além de dois elétrons adicionais. O íon fosfato (6) tem quatro átomos de O ligados a um átomo de P, com três elétrons adicionais. Veremos, no Capítulo 2, por que desenhamos algumas dessas estruturas com ligações duplas. Por enquanto, basta saber que isso é necessário para garantir que cada átomo esteja formando o número correto de ligações.

As fórmulas dos compostos iônicos e dos compostos moleculares significam coisas diferentes. Cada cristal de cloreto de sódio tem um número total diferente de cátions e ânions de qualquer outro cristal. É impossível especificar o número de íons presentes como sendo a fórmula desse composto iônico, porque para cada cristal teríamos uma fórmula diferente e os subscritos ficariam enormes. Entretanto, a *razão* entre o número de cátions e o número de ânions é a mesma em todos os cristais e a fórmula química mostra isso. No cloreto de sódio, existe um íon Na^+ para cada íon Cl^-; logo, sua fórmula é NaCl. O cloreto de sódio é um exemplo de **composto iônico binário**, um composto formado por íons de dois elementos. Outro composto binário, $CaCl_2$, é formado por íons Ca^{2+} e Cl^- na razão 1:2, necessária para a neutralidade eletrônica.

As fórmulas dos compostos que contêm íons poliatômicos seguem regras semelhantes. No carbonato de sódio, existem dois íons Na^+ (sódio) para cada CO_3^{2-} (íon carbonato); logo, sua fórmula é Na_2CO_3. Quando um subscrito tem de ser adicionado a um íon poliatô-

mico, o íon é escrito entre parênteses, como em $(NH_4)_2SO_4$, em que $(NH_4)_2$ significa que no sulfato de amônio existem dois íons NH_4^+ (amônio) para cada íon SO_4^{2-} (sulfato). Os íons sempre se combinam de tal forma que as cargas positivas e negativas se cancelam: *todos os compostos são eletricamente neutros*.

Normalmente não falamos em uma "molécula" de um composto iônico. Entretanto, é útil poder reconhecer um grupo representativo de íons que tem o número de átomos dados pela fórmula. Esse grupo de íons é chamado de **fórmula unitária**. A fórmula unitária do cloreto de sódio, NaCl, por exemplo, é formada por um íon Na^+ e um íon Cl^-. A fórmula unitária do sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, é formada por dois íons NH_4^+ e um íon SO_4^{2-}.

Aglomerados de íons, como Na^+Cl^-, existem na fase gás e em soluções concentradas em água. Nesse caso, são chamados de *pares de íons* e não de moléculas.

Podemos determinar, com frequência, se uma substância é um composto iônico ou molecular analisando sua fórmula. Os compostos binários moleculares normalmente são formados por dois não metais (como hidrogênio e oxigênio, os elementos da água). Os compostos iônicos são, normalmente, formados por uma combinação de um metal e um ou mais não metais (como potássio, enxofre e oxigênio, os elementos do sulfato de potássio, K_2SO_4). Os compostos iônicos comumente contêm um metal. As principais exceções são os compostos do íon amônio, como o nitrato de amônio, que são iônicos embora todos os elementos presentes sejam não metais.

EXEMPLO C.2

Previsão da fórmula unitária de um composto iônico binário

Escreva a fórmula do composto iônico binário que se forma entre o magnésio e o fósforo.

PLANEJE Identifique as cargas do cátion e do ânion e determine os números deles que fazem a carga total ser igual a zero.

RESOLVA

Encontre a carga do cátion na Tabela Periódica.

Mg está no Grupo 2 e forma íons com carga +2.

Encontre a carga do ânion na Tabela Periódica.

P está no Grupo 15/V e forma ânions com carga de 15 − 18 = −3.

Combine os íons de modo que as cargas se cancelem.

3 íons Mg^{2+} produzem a carga +6
2 íons P^{3-} produzem a carga −6.
A fórmula é Mg_3P_2

Teste C.2A Escreva a fórmula do composto iônico binário formado por (a) bário e bromo; (b) alumínio e oxigênio.

[*Resposta:* (a) $BaBr_2$; (b) Al_2O_3]

Teste C.2B Escreva a fórmula do composto iônico binário formado por (a) lítio e nitrogênio; (b) estrôncio e bromo.

A fórmula química de um composto iônico mostra a razão entre o número de átomos de cada elemento da fórmula unitária. A fórmula unitária de um composto iônico é um grupo de íons com o mesmo número de átomos de cada elemento, como aparece em sua fórmula.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Distinguir entre moléculas, íons e átomos.

❑ 2 Identificar compostos como orgânicos ou inorgânicos e como moleculares ou iônicos.

❑ 3 Usar vários meios de representar moléculas e de escrever fórmulas.

❑ 4 Prever o cátion ou o ânion que um elemento do grupo principal da Tabela Periódica deve formar (Exemplo C.1).

❑ 5 Interpretar fórmulas químicas em termos do número de átomos presentes de cada tipo.

❑ 6 Prever as fórmulas de compostos iônicos binários (Exemplo C.2).

EXERCÍCIOS

C.1 Cada uma das caixas abaixo tem ou uma mistura, ou um único composto, ou, ainda, um único elemento. As esferas azuis representam átomos de um elemento e as esferas verdes, átomos de outro elemento. Identifique, em cada caso, o tipo do conteúdo.

(a)

(b)

C.2 Cada uma das caixas abaixo tem ou uma mistura, ou um único composto, ou, ainda, um único elemento. As esferas azuis representam átomos de um elemento e as esferas verdes, átomos de outro elemento. Identifique, em cada caso, o tipo do conteúdo.

(a)

(b)

C.3 O composto xantofila é amarelo e é encontrado nas penas de pássaros e em flores. A xantofila contém átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio na razão 20:28:1. As moléculas têm seis átomos de oxigênio. Escreva a fórmula química da xantofila.

C.4 A valinomicina é um antibiótico usado no tratamento da tuberculose. Ela contém átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio na razão 9:15:1:3. Cada molécula tem dezoito átomos de oxigênio. Escreva a fórmula química da valinomicina.

C.5 Nas seguintes estruturas moleculares de bolas e palitos, a cor cinza indica carbono; a cor vermelha, oxigênio; a cor branca, hidrogênio; a cor azul, nitrogênio; e a cor verde, cloro. Escreva a fórmula química de cada estrutura.

C.6 Escreva a fórmula química de cada estrutura de bolas e palitos. Para o código de cores, veja o Exercício C.5.

C.7 Decida se os seguintes elementos são propensos a formar um cátion ou um ânion e escreva a fórmula do íon mais provável. (a) césio; (b) iodo; (c) selênio; (d) cálcio.

C.8 Decida se os seguintes elementos são propensos a formar um cátion ou um ânion e escreva a fórmula do íon mais provável: (a) telúrio; (b) bário; (c) rubídio; (d) bromo.

C.9 Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em (a) [illegible]Be^{2+}; (b) [illegible]O^{2-}; (c) [illegible]Br^{-}; (d) [illegible]As^{3-}?

C.10 Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em (a) [illegible]Cu^{2+}; (b) [illegible]La^{3+}; (c) [illegible]C^{4-}; (d) [illegible]K^{+}?

C.11 Escreva o símbolo do íon que tem (a) 9 prótons, 10 nêutrons e 10 elétrons; (b) 12 prótons, 12 nêutrons e 10 elétrons; (c) 52 prótons, 76 nêutrons e 54 elétrons; (d) 37 prótons, 49 nêutrons e 36 elétrons.

C.12 Escreva o símbolo do íon que tem (a) 11 prótons, 13 nêutrons e 10 elétrons; (b) 13 prótons, 14 nêutrons e 10 elétrons; (c) 34 prótons, 45 nêutrons e 36 elétrons; (d) 24 prótons, 28 nêutrons e 22 elétrons.

C.13 Escreva a fórmula de um composto formado pela combinação de (a) Al e Te; (b) Mg e O; (c) Na e S; (d) Rb e I.

C.14 Escreva a fórmula de um composto formado pela combinação de (a) Mg e N; (b) Ga e S; (c) Ba e Cl; (d) K e Se.

C.15 Um elemento do grupo principal e do Período 3 forma os seguintes compostos iônicos: EBr_3 e E_2O_3. (a) A que grupo o elemento E pertence? (b) Escreva o nome e o símbolo do elemento E.

C.16 Um elemento do grupo principal e do Período 3 forma o composto molecular H_2E e o composto iônico Na_2E. (a) A que grupo o elemento E pertence? (b) Escreva o nome e o símbolo do elemento E.

C.17 Determine a fração da massa total de um átomo de ^{48}Ti devido a: (a) nêutrons; (b) prótons; (c) elétrons. (d) Qual é a massa de prótons em uma roda de titânio de bicicleta de massa 30. kg? Suponha que a massa total da roda é devido ao ^{48}Ti. *Nota*: As massas dos prótons e nêutrons livres são ligeiramente maiores do que suas massas nos átomos, logo a resposta é aproximada.

C.18 (a) Determine o número total de prótons, nêutrons e elétrons de uma molécula de água, H_2O, supondo que estão presentes somente os isótopos mais comuns, ^{1}H e ^{16}O. (b) Quais são as massas totais de prótons, nêutrons e elétrons nesta molécula de água? (c) Que fração de sua própria massa é decorrente dos nêutrons de seu corpo, supondo que você é feito de água desse tipo de molécula? *Nota*: As massas de prótons e nêutrons livres são ligeiramente maiores do que suas massas nos átomos, logo, a resposta é aproximada.

C.19 Os seguintes compostos contêm íons poliatômicos. (a) Escreva a fórmula do composto formado por íons sódio e íons hidrogenofosfito (HPO_3^{2-}). (b) Escreva a fórmula do carbonato de amônio, formado por íons amônio (NH_4^+) e íons carbonato (CO_3^{2-}). (c) A fórmula do sulfato de magnésio é $MgSO_4$; qual é a carga do cátion no $CuSO_4$? (d) A fórmula do fosfato de potássio é K_3PO_4; qual é a carga do cátion em $Sn_3(PO_4)_2$?

C.20 Os seguintes compostos contêm íons poliatômicos. (a) Escreva a fórmula do composto formado por íons sódio e íons cromato (CrO_4^{2-}). (b) Escreva a fórmula do sulfito de amônio, formado por íons amônio (NH_4^+) e íons sulfito (SO_3^{2-}). (c) A fórmula do sulfato de manganês(II) é $MnSO_4$; qual é a carga do cátion no $Co_2(SO_4)_3$? (d) A fórmula do hidrogenofosfato de potássio é K_2HPO_4; qual é a carga do cátion em $Pb_3(PO_4)_4$?

C.21 Identifique as seguintes substâncias como elementos, compostos moleculares ou compostos iônicos: (a) HCl, (b) S_8, (c) CoS (d) Ar, (e) CS_2, (f) $SrBr_2$.

C.22 Identifique as seguintes substâncias como elementos, compostos moleculares ou compostos iônicos: (a) N_2O_5, (b) NaF, (c) Xe, (d) P_4, (e) NH_3, (f) CO.

D NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS

D.1 Nomes dos cátions
D.2 Nomes dos ânions
D.3 Nomes dos compostos iônicos
D.4 Nomes dos compostos inorgânicos moleculares
D.5 Nomes de alguns compostos orgânicos comuns

Muitos compostos receberam nomes informais, **nomes comuns**, antes de sua composição ser conhecida. Os nomes comuns incluem nomes como, por exemplo, água, sal, açúcar, amônia e quartzo. Um **nome sistemático**, por outro lado, revela os elementos presentes e, em alguns casos, o arranjo dos átomos. A nomeação sistemática dos compostos, a chamada **nomenclatura química**, segue um conjunto simples de regras descritas nesta seção.

D.1 Nomes dos cátions

O nome de um cátion monoatômico é o nome do elemento que o formou, precedido da palavra *íon*, como, por exemplo, "íon sódio" para Na^+. Quando um elemento pode formar mais de um tipo de cátion, como os íons Cu^+ e Cu^{2+} do cobre, usamos, para distingui-los, o **número de oxidação**, isto é, a carga do cátion, escrita em algarismos romanos, entre parênteses, logo após o nome do elemento. Assim, o Cu^+ é o íon cobre(I) e o Cu^{2+} é o íon cobre(II). O Fe^{2+} é o íon ferro(II) e o Fe^{3+} é o íon ferro(III). A Figura C.6 mostrou que a maior parte dos metais de transição forma mais de um tipo de íon e, por isso, a menos que tenhamos outras informações, teremos de incluir o número de oxidação nos nomes de seus compostos.

Na nomenclatura química, o número de oxidação é algumas vezes chamado de *número de Stock*, em homenagem ao químico alemão Alfred Stock, que criou esse sistema de numeração. Os números de oxidação são discutidos mais detalhadamente nas Seções K e 2.8.

Alguns sistemas mais antigos de nomenclatura ainda são usados. Alguns cátions, por exemplo, eram nomeados com os sufixos *-oso* e *-ico* para os íons com cargas menores e maiores, respectivamente. Para complicar ainda mais, essas terminações eram adicionadas à forma latina do nome dos elementos. Nesse sistema, os íons de ferro(II) eram chamados de íons ferrosos e os íons de ferro(III), de íons férricos (veja o Apêndice 3C). Não usaremos esse sistema neste texto, mas você poderá encontrá-lo e deve ser capaz de entendê-lo.

Dá-se aos cátions monoatômicos o nome dos elementos, precedido pela palavra íon. No caso dos elementos que formam mais de um cátion, inclui-se o número de oxidação, em algarismos romanos, para indicar a carga.

D.2 Nomes dos ânions

O nome dos ânions monoatômicos, como o íon Cl^- do cloreto de sódio, é formado pela adição do sufixo *-eto* à primeira parte do nome (a "raiz" do nome do elemento), precedido pela palavra *íon*, como se vê na lista de ânions da Tabela D.1. Assim, S^{2-} é o íon sulfeto. O íon O^{2-}, da *cal* (CaO), uma exceção, é o íon óxido. Em geral, não é necessário dar a carga, porque a maior parte dos elementos que formam ânions monoatômicos forma somente uma espécie de íon. Os íons formados pelos halogênios são chamados coletivamente de *íons halogeneto* e incluem os íons fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e iodeto (I^-).

TABELA D.1 Ânions comuns e seus ácidos

Ânion	Ácido	Ânion	Ácido
íon fluoreto, F^-	ácido fluorídrico*, HF (fluoreto de hidrogênio)	íon nitrito, NO_2^-	ácido nitroso, HNO_2
íon cloreto, Cl^-	ácido clorídrico*, HCl (cloreto de hidrogênio)	íon nitrato, NO_3^-	ácido nítrico, HNO_3
íon brometo, Br^-	ácido bromídrico*, HBr (brometo de hidrogênio)	íon fosfato, PO_4^{3-} íon hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} íon di-hidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$	ácido fosfórico, H_3PO_4
íon iodeto, I^-	ácido iodídrico*, HI (iodeto de hidrogênio)	íon sulfito, SO_3^{2-} íon hidrogenossulfito, HSO_3^-	ácido sulfuroso, H_2SO_3
íon óxido, O^{2-} íon hidróxido, OH^-	água, H_2O	íon sulfato, SO_4^{2-} íon hidrogenossulfato, HSO_4^-	ácido sulfúrico, H_2SO_4
íon sulfeto, S^{2-} íon hidrogenossulfeto, HS^-	ácido hidrogenossulfúrico*, H_2S (sulfeto de hidrogênio)	íon hipoclorito, ClO^-	ácido hipocloroso, HClO
íon cianeto, CN^-	ácido cianídrico*, HCN (cianeto de hidrogênio)	íon clorito, ClO_2^-	ácido cloroso, $HClO_2$
íon acetato, $CH_3CO_2^-$	ácido acético, CH_3COOH	íon clorato, ClO_3^-	ácido clórico, $HClO_3$
íon carbonato, CO_3^{2-} íon hidrogenocarbonato (bicarbonato), HCO_3^-	ácido carbônico, H_2CO_3	íon perclorato, ClO_4^-	ácido perclórico, $HClO_4$

*Nome da solução do composto dissolvido em água. O nome do composto, em si, está entre parênteses.

Os íons poliatômicos (veja a Seção C) incluem os *oxoânions*, que são íons que contêm oxigênio (veja a Tabela D.1). Se só existe um oxoânion de um elemento, seu nome é formado pela adição do sufixo *-ato* à raiz do nome do elemento, como no íon carbonato, CO_3^{2-}. Alguns elementos podem formar dois tipos de oxoânions, com números diferentes de átomos de oxigênio, e é preciso distingui-los. O nitrogênio, por exemplo, forma NO_2^- e NO_3^-. Nestes casos, o íon que tem o maior número de átomos de oxigênio recebe o sufixo *-ato* e o que tem o menor número de átomos de oxigênio, o sufixo *-ito*. Assim, NO_3^- é nitrato e NO_2^- é nitrito. O íon nitrato é uma fonte importante de nitrogênio para as plantas e é adicionado a alguns fertilizantes (como o nitrato de amônio, NH_4NO_3).

Hipo vem da palavra grega para "abaixo".

Per é a palavra latina para "acima de tudo", sugerindo que a habilidade do elemento para combinar-se com o oxigênio está totalmente satisfeita.

Alguns elementos – particularmente os halogênios – formam mais de duas espécies de oxoânions. O nome do oxoânion que tem o menor número de átomos de oxigênio é formado pela adição do prefixo *hipo-* e do sufixo *-ito* à raiz do nome do elemento, como no íon *hipoclorito*, ClO^-. O oxoânion que tem o maior número de átomos de oxigênio é nomeado pela adição do prefixo *per-* e do sufixo *-ato* à raiz do nome do elemento. Um exemplo é o íon *perclorato*, ClO_4^-. As regras para nomear os íons poliatômicos estão resumidas no Apêndice 3A e exemplos comuns estão listados na Tabela D.1.

O hidrogênio está presente em alguns ânions. Dois exemplos são HS^- e HCO_3^-. Os nomes desses ânions começam com o prefixo "hidrogeno". Assim, HS^- é o íon hidrogenossulfeto e HCO_3^- é o íon hidrogenocarbonato. Em um sistema mais antigo de nomenclatura, mas que ainda é muito usado, um ânion que contém hidrogênio é nomeado com o uso do prefixo *bi-*, como no íon bicarbonato, HCO_3^-. Se dois átomos de hidrogênio estão presentes na fórmula, como em $H_2PO_4^-$, o ânion é nomeado com o prefixo "di-hidrogeno", neste caso, di-hidrogenofosfato.

Teste D.1A Escreva (a) o nome do íon IO^- e (b) a fórmula do íon hidrogenossulfito.

[***Resposta.*** (a) Hipoiodito; (b) HSO_3^-]

Teste D.1B Escreva (a) o nome do íon $H_2AsO_4^-$ e (b) a fórmula do íon clorato.

Os nomes dos ânions monoatômicos terminam em -eto. Os oxoânions são ânions que contêm oxigênio. Na mesma série de oxoânions, o sufixo -ato indica um número de átomos de oxigênio maior do que o sufixo -ito. Em uma série de três ou mais

TABELA D.2 Prefixos usados nos nomes dos compostos

Prefixo	Significado	Prefixo	Significado
mono-	1	hepta-	7
di-	2	octa-	8
tri-	3	nona-	9
tetra-	4	deca-	10
penta-	5	undeca-	11
hexa-	6	dodeca	12

FIGURA D.1 Cristais azuis de sulfato de cobre(II) penta-hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) perdem água acima de 150°C e formam um pó branco anidro ($CuSO_4$). Quando se adiciona água, o sólido readquire a cor azul. O sulfato de cobre anidro tem forte atração pela água e normalmente tem cor azul-clara, pela reação com a água do ar.

oxoânions, o prefixo per- indica o número máximo de átomos de oxigênio e o prefixo hipo-, o número mínimo de átomos de oxigênio.

D.3 Nomes dos compostos iônicos

O nome dos compostos iônicos é formado pelo nome do ânion seguido pela preposição *de* e pelo nome do cátion, sem a palavra *íon*. Adiciona-se o número de oxidação do cátion se mais de uma carga é possível. Entretanto, se o cátion vem de um elemento que só existe em um estado de carga (como na Fig. C.6), o número de oxidação é omitido. Nomes típicos incluem cloreto de potássio (KCl), um composto que contém K^+ e Cl^-, e nitrato de amônio (NH_4NO_3), que contém os íons NH_4^+ e NO_3^-. O cloreto de cobalto que contém íons Co^{2+} ($CoCl_2$) é chamado de cloreto de cobalto(II), e o que contém íons Co^{3+} ($CoCl_3$) é chamado de cloreto de cobalto(III). Observe que o número de íons cloreto é determinado pelo balanço de cargas.

Alguns compostos iônicos formam cristais que incorporam uma proporção definida de moléculas de água, além dos íons do próprio composto. Esses compostos são chamados de **hidratos**. O sulfato de cobre(II), por exemplo, existe normalmente na forma de cristais azuis de composição $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. O ponto que aparece na fórmula é usado para separar a *água de hidratação* do resto da fórmula e o número que aparece antes de H_2O indica o número de moléculas de água de cada fórmula unitária. O nome dos hidratos é formado pelo nome do composto, adicionando-se a palavra *hidratado* e um prefixo grego para indicar o número de moléculas de água encontradas em cada fórmula unitária (Tabela D.2). O nome do composto $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, a forma azul comum desse composto, é sulfato de cobre(II) penta-hidratado. Quando esse composto é aquecido, a água de hidratação perde-se e os cristais azuis se esfarelam em um pó branco (Fig. D.1). O pó branco é o próprio $CuSO_4$. Quando queremos destacar que o composto perdeu a água de hidratação, usamos a palavra **anidro**. Assim, $CuSO_4$ é o sulfato de cobre(II) anidro.

A distinção é importante: se você compra sulfato de sódio deca-hidratado, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, em vez da forma anidra, Na_2SO_4, estará comprando muita água!

CAIXA DE FERRAMENTAS D.1 Como nomear os compostos iônicos

BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura química é ser simples sem ser ambígua. As nomenclaturas dos compostos iônicos e moleculares utilizam procedimentos diferentes; portanto, é importante identificar primeiramente o tipo de composto de interesse. Para nomear um composto iônico, damos nomes aos íons presentes e depois combinamos esses nomes.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Identifique o cátion e o ânion (veja a Tabela D.1 ou o Apêndice 3A, se necessário). Para encontrar o número de oxidação do cátion, determine a carga necessária para cancelar a carga total dos ânions.

Etapa 2 Escreva o nome do ânion. Se o ânion é monoatômico, mude a terminação do nome para *-eto*.

Etapa 3 Escreva o nome do cátion, precedido da preposição *de*. Se o metal pode ter mais de um número de oxidação (a maior parte dos metais de transição e dos grupos 12 a 15/V), identifique sua carga usando um algarismo romano.

Para um oxoânion:

(a) Para elementos que formam dois oxoânions, dê ao íon que tem o número maior de átomos de oxigênio o sufixo *-ato* e ao que tem o menor número de átomos de oxigênio, o sufixo *-ito*.

(b) No caso dos elementos que formam uma série de quatro oxoânions, adicione o prefixo *-hipo* ao nome do oxoânion que tem o menor número de átomos de oxigênio. Adicione o prefixo *-per* ao oxoânion que tem o maior número de átomos de oxigênio.

No caso de outros ânions poliatômicos, encontre o nome do íon na Tabela D.1 ou no Apêndice 3A. Se hidrogênio estiver presente, adicione "hidrogeno" ao nome do ânion.

Etapa 4 Se aparecerem moléculas de água na fórmula, o composto é um hidrato. Adicione o termo *hidratado* e um prefixo grego adequado que corresponda ao número que está na frente de H_2O.

Para ver como essas regras se aplicam, veja o Exemplo D.1.

EXEMPLO D.1

Nomear compostos inorgânicos iônicos

Dê nomes a (a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ e (b) $Ba(ClO_4)_2$.

PLANEJE Use as regras da Caixa de Ferramentas D.1.

RESOLVA

Etapa 1 Identifique o cátion e o ânion.

(a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$: Cr^{3+}, Cl^- (b) $Ba(ClO_4)_2$: Ba^{2+}, ClO_4^-

Etapa 2 Dê o nome do cátion, incluindo a carga do metal de transição na forma de algarismos romanos entre parênteses. Observe que em (a) existem três íons Cl^-, logo, a carga do crômio deve ser +3.

crômio(III) **bário**

Etapa 3 Dê o nome do ânion. Componha o nome do composto na ordem: ânion, a preposição "de" e o nome do cátion.

cloreto de crômio(III) **perclorato de bário**

Etapa 4 Se H_2O está presente na fórmula, adicione a palavra hidratado e o prefixo grego adequado.

cloreto de crômio(III) hexa-hidratado

Teste D.2A Dê o nome dos compostos (a) $NiCl_2 \cdot 2H_2O$; (b) AlF_3; (c) $Mn(IO_2)_2$.

[*Resposta:* (a) cloreto de níquel(II) di-hidratado; (b) fluoreto de alumínio; (c) iodito de manganês(II)]

Teste D.2B Dê o nome dos compostos (a) $AuCl_3$; (b) CaS; (c) Mn_2O_3.

Os compostos iônicos são nomeados começando-se pelo nome do ânion, seguindo-se a preposição de e o nome do cátion (com seu número de oxidação). Os hidratos são nomeados adicionando-se a palavra hidratado e um prefixo grego que indica o número de moléculas de água da fórmula unitária.

D.4 Nomes dos compostos inorgânicos moleculares

Muitos compostos inorgânicos moleculares simples são nomeados usando-se os prefixos gregos da Tabela D.2 para indicar o número de átomos de cada tipo presente. Os prefixos não são necessários se só ocorre um átomo do elemento. O NO_2, por exemplo, é o dióxido de nitrogênio. Uma importante exceção a esta regra é o monóxido de carbono, CO. A maior parte dos compostos moleculares binários – compostos moleculares formados por dois elementos – tem pelo menos um elemento do Grupo 16/VI ou 17/VII. Esses elementos são citados em primeiro lugar no nome, com o sufixo *-eto*:

tricloreto de fósforo, PCl_3 — óxido de dinitrogênio, N_2O
hexafluoreto de enxofre, SF_6 — pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5

Algumas exceções a essas regras são os óxidos de fósforo e compostos, que são mais conhecidos por seus nomes comuns. Os óxidos de fósforo se distinguem pelo número de oxidação do fósforo, que é calculado como se o fósforo fosse um metal e o oxigênio estivesse presente como O^{2-}. Assim, P_4O_6 é nomeado como óxido de fósforo(III), como se fosse $(P^{3+})_4(O^{2-})_6$, e o composto P_4O_{10}, como óxido de fósforo(V), como se fosse $(P^{5+})_4(O^{2-})_{10}$. Esses compostos, no entanto, são moleculares. Certos compostos binários moleculares, como NH_3 e H_2O, têm nomes comuns, que são muito mais usados (Tabela D.3).

As fórmulas moleculares dos compostos formados entre o hidrogênio e os não metais dos Grupos 16/VI e 17/VII são escritas com o H em primeiro lugar. No nome, o hidrogênio aparece no fim. A fórmula do cloreto de hidrogênio, por exemplo, é HCl e a do sulfeto de hidrogênio, H_2S. Observe, entretanto, que muitos desses compostos, quando dissolvidos em água, atuam como ácidos e são nomeados como ácidos. Os ácidos binários são nomeados pela adição do sufixo *-ídrico* ao nome do elemento, antecedido pela palavra *ácido*, como

TABELA D.3 Nomes comuns de alguns compostos moleculares simples

Fórmula*	Nome comum
NH_3	amônia
N_2H_4	hidrazina
NH_2OH	hidroxilamina
PH_3	fosfina
NO	óxido nítrico
N_2O	óxido nitroso
C_2H_4	etileno
C_2H_2	acetileno

*Por razões históricas, as fórmulas moleculares dos compostos binários de hidrogênio dos elementos do Grupo 15/V são escritas com os elementos do Grupo 15/V na frente.

em ácido clorídrico, para HCl em água, e ácido sulfídrico, para H_2S em água. Indica-se uma **solução em água** colocando-se o termo (aq) imediatamente após a fórmula. Assim, HCl, o composto em si, é cloreto de hidrogênio e HCl(aq), sua solução em água, é ácido clorídrico.

Os **oxoácidos** são compostos moleculares ácidos que contêm oxigênio. Os oxoânions são derivados dos oxoácidos no sentido de que um oxoânion forma-se pela remoção de um ou mais íons hidrogênio de uma molécula de oxoácido (veja a Tabela D.1). Em geral, os oxoácidos em *-ico* dão os oxoânions em *-ato* e os oxoácidos em *-oso* dão os oxoânions em *-ito*. Por exemplo, o composto molecular H_2SO_4, ácido sulfúrico, gera o íon sulfato, SO_4^{2-}. De modo semelhante, o composto molecular H_2SO_3, ácido sulfuroso, gera o íon sulfito, SO_3^{2-}.

CAIXA DE FERRAMENTAS D.2 Como nomear os compostos inorgânicos moleculares simples

BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura química é ser simples sem ser ambígua. Um nome sistemático especifica os elementos presentes nas moléculas e o número de átomos de cada elemento.

PROCEDIMENTO

Determine o tipo do composto e depois aplique as regras adequadas.

Compostos binários moleculares diferentes de ácidos

Em geral, o composto não é um ácido se sua fórmula não começa com H.

Etapa 1 Escreva o nome do segundo elemento com a terminação alterada para *eto*. Acrescente a preposição *de* e o nome do primeiro elemento.

Etapa 2 Adicione os prefixos gregos necessários para indicar o número de átomos de cada elemento. O prefixo "mono-" é geralmente omitido.

Veja os Exemplos D.2(a) e (b).

Ácidos

As fórmulas dos ácidos inorgânicos começam, em geral, com H. As fórmulas dos oxoácidos começam com H e terminam com O. Fazemos distinção entre os hidretos binários como HX, que não são nomeados como ácidos, e suas soluções em água, HX(aq), que o são.

Etapa 1 Se o composto é um ácido binário em solução, adicione "ácido...ídrico" à raiz do nome do elemento.

Veja o Exemplo D.2(c).

Etapa 2 Se o composto é um oxoácido, derive o nome do ácido a partir do nome do íon poliatômico a que ele dá origem, como na caixa de Ferramentas D.1. Em geral,

íons *ato* vêm de *ácidos -icos*
íons *ito* vêm de *ácidos -osos*

Mantenha prefixos, como *hipo-* ou *per-*.

Veja o Exemplo D.2(d).

EXEMPLO D.2

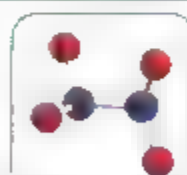
Dar nomes aos compostos inorgânicos moleculares

Escreva os nomes sistemáticos dos compostos (a) N_2O_4, (b) ClO_2, (c) HI(aq), (d) HNO_2.

PLANEJE Use as regras da Caixa de Ferramentas D.2.

RESOLVA

(a) A molécula N_2O_4 tem dois átomos de nitrogênio e quatro de oxigênio.

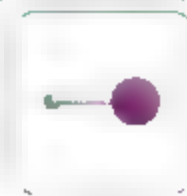
Tetróxido de dinitrogênio.

(b) A molécula ClO_2 tem um átomo de cloro e dois de oxigênio.

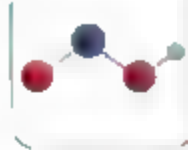
Dióxido de cloro.

(c) HI(aq) é um ácido binário formado quando o iodeto de hidrogênio se dissolve em água.

Ácido iodídrico. (O composto molecular HI é iodeto de hidrogênio.)

Continua →

EXEMPLO D.3 Continuação

(d) HNO_2 é um oxoácido que gera o íon nitrito, NO_2^-.

Ácido nitroso.

Teste D.3A Dê o nome dos compostos (a) HCN(aq); (b) BCl_3; (c) IF_5.

[*Resposta:* (a) ácido cianídrico; (b) tricloreto de boro; (c) pentafluoreto de iodo]

Teste D3.B Dê o nome dos compostos (a) PCl_3; (b) SO_3; (c) HBr(aq).

EXEMPLO D.5

Escrever a fórmula de um composto binário a partir de seu nome

Escreva as fórmulas de (a) cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado; (b) trissulfeto de diboro.

PLANEJE Em primeiro lugar, verifique se os compostos são iônicos ou moleculares. Muitos compostos que contêm um metal são iônicos. Escreva primeiro o símbolo do metal e depois o símbolo do não metal. As cargas dos íons são determinadas como mostramos nos Exemplos C.1 e C.2. Os subscritos são escolhidos de modo a balancear as cargas. Os compostos de dois não metais são normalmente moleculares. Escreva suas fórmulas listando os símbolos dos elementos na ordem inversa da do nome e de-lhes subscritos correspondentes aos prefixos gregos usados.

RESOLVA

(a) Determine se o composto é iônico ou molecular.

Metal e não metal; logo, é iônico.

Determine a carga do cátion.

O (II) no cobalto(II) indica carga +2; logo, Co^{2+}.

Determine a carga do ânion.

Cl está no Grupo 17/VII; logo, a carga do cloro é 17 − 18 = −1; logo, Cl^-.

Balanceie as cargas.

Dois íons Cl^- são necessários para cada Co^{2+}; logo, $CoCl_2$.

Adicione as águas de hidratação.

Hexa-hidratado; logo, temos de adicionar seis moléculas de água: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

(b) Determine se o composto é iônico ou molecular.

Dois não metais; logo, molecular.

Converter os prefixos gregos em subscritos.

di = 2; tri = 3; logo, B_2S_3.

Teste D.4A Dê as fórmulas de (a) óxido de vanádio(V), (b) carbeto de cálcio; (c) tetrafluoreto de germânio; (d) trióxido de dinitrogênio.

[*Resposta:* (a) V_2O_5; (b) CaC_2; (c) GeF_4; (d) N_2O_3]

Teste D.4B Dê as fórmulas de (a) sulfeto de césio tetra-hidratado, (b) óxido de manganês(VII), (c) cianeto de hidrogênio (um gás venenoso); (d) dicloreto de dienxofre.

TABELA D.4 Nomenclatura dos alcanos

Número de átomos de carbono	Fórmula	Nome do alcano	Nome do grupo alquila
1	CH_4	metano	metila
2	CH_3CH_3	etano	etila
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propila
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butila
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentila
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	hexano	hexila
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	heptano	heptila
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	octano	octila
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonila
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decila
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecila
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecila

1 Metano, CH_4

2 Etano, C_2H_6

Os compostos moleculares binários são nomeados pelo uso de prefixos gregos que indicam o número de átomos de cada elemento presente. O elemento citado em primeiro lugar tem sua terminação trocada por -eto.

D.5 Nomes de alguns compostos orgânicos comuns

3 Benzeno, C_6H_6

Existem milhões de compostos orgânicos, muitos dos quais têm moléculas muito complexas; assim, seus nomes podem ser bastante complicados. Você poderia, por exemplo, ter de perguntar pela α-D-glicopiranosil(1 → 2)-β-D-frutofuranose, quando o que queria era a sacarose (açúcar comum). Porém, na maior parte deste texto só usaremos alguns poucos compostos orgânicos simples e, nesta seção, apresentamos alguns deles. Os Capítulos 18 e 19 oferecem uma introdução mais completa à nomenclatura dos compostos orgânicos.

Neste estágio do nosso estudo é importante saber que os compostos de hidrogênio e carbono são chamados de **hidrocarbonetos**. Eles incluem o metano, CH_4 (1), o etano, C_2H_6 (2) e o benzeno, C_6H_6 (3). Os hidrocarbonetos que não têm ligações múltiplas carbono-carbono são chamados de **alcanos**. Assim, metano e etano são alcanos. A Tabela D.4 lista os alcanos não ramificados com até 12 átomos de carbono. Observe que prefixos gregos são usados para dar nome aos alcanos com cinco átomos de carbono ou mais. Os hidrocarbonetos com ligações duplas são chamados de **alquenos**. O eteno, $CH_2{=}CH_2$, é o exemplo mais simples de alqueno. Ele costumava ser (e ainda é, por muitos) chamado de etileno. O benzeno é um hidrocarboneto com ligações duplas, cujas propriedades são tão diferentes que ele é encarado como o hidrocarboneto principal de uma nova classe de compostos, chamada de **compostos aromáticos**. O anel hexagonal do benzeno é excepcionalmente estável e pode ser encontrado em muitos compostos importantes. Grupos de átomos específicos derivados de hidrocarbonetos, como $-CH_3$, metila, e $-CH_2CH_3$, etila, são nomeados pela substituição da terminação do nome do hidrocarboneto por *ila*.

4 Etanol, CH_3CH_2OH

5 Metanol, CH_3OH

Os hidrocarbonetos são o esqueleto fundamental de todos os compostos orgânicos. As diferentes classes de compostos orgânicos têm um ou mais átomos de hidrogênio substituídos por outros átomos ou grupos de átomos. No momento, precisamos estar atentos a três classes de compostos conhecidas como álcoois, ácidos carboxílicos e halogenoalcanos.

6 Grupo carboxila, $-COOH$

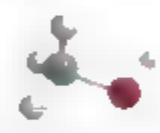
Um **álcool** é um tipo de composto orgânico que contém um grupo $-OH$.

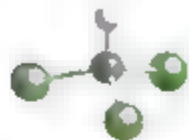
O etanol, CH_3CH_2OH (4), o "álcool" da cerveja e do vinho, é, formalmente, uma molécula de etano em que um átomo de hidrogênio foi substituído por um grupo $-OH$. O CH_3OH (5) é o álcool tóxico, chamado de metanol ou álcool da madeira.

7 Ácido acético, CH_3COOH

Um **ácido carboxílico** é um composto que contém um grupo carboxila, $-COOH$ (6).

O exemplo mais comum é o ácido acético, CH_3COOH (7), o ácido que dá ao vinagre seu sabor acentuado. O ácido fórmico, $HCOOH$ (8), é o ácido do veneno das formigas.

Um **halogenoalcano** é um alcano em que um ou mais átomos de H são substituídos por átomos de halogênio.

8 Ácido fórmico, $HCOOH$

9 Cloro-metano, CH_3Cl

10 Tricloro-metano, $CHCl_3$

Os halogenoalcanos incluem o cloro-metano, CH_3Cl (9), e o tricloro-metano, $CHCl_3$ (10). Este último é comumente chamado de clorofórmio e foi um dos primeiros anestésicos a serem usados. Note que os nomes são formados pelo nome do halogênio, fluoro-, cloro-, bromo- ou iodo e pela inclusão de um prefixo grego que indica o número de átomos de halogênio.

Teste D.5A (a) Dê o nome de CH_2BrCl. (b) Que tipo de composto é $CH_3CH(OH)CH_3$?

[*Resposta:* (a) bromo-cloro-metano; (b) um álcool]

Teste D.5B (a) Dê o nome de $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. (b) Que tipo de composto é CH_3CH_2COOH?

Os nomes dos compostos orgânicos são baseados nos nomes dos hidrocarbonetos correspondentes. Os alcoois contêm grupos —OH; os ácidos carboxílicos contêm grupos —COOH, e os halogenoalcanos contêm átomos de halogênios.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

☐ 1 Dar nomes a íons, compostos inorgânicos binários, oxoácidos, compostos com íons poliatômicos comuns e hidratos, e escrever suas fórmulas (Caixas de Ferramentas D.1 e D.2, Teste D.1 e Exemplos D.1, D.2 e D.3).

☐ 2 Dar nomes aos hidrocarbonetos simples e a metanos substituídos (Seção D.5).

☐ 3 Identificar álcoois e ácidos carboxílicos a partir de suas fórmulas (Teste D.5).

EXERCÍCIOS

D.1 Escreva as fórmulas de (a) cloreto de manganês(II); (b) fosfato de cálcio; (c) sulfito de alumínio; (d) nitreto de magnésio.

D.2 Escreva as fórmulas de (a) hidróxido de bário; (b) fosfito de cobalto; (c) brometo de magnésio(II); (d) sulfeto de crômio(III).

D.3 Dê nomes aos compostos iônicos dados a seguir. Escreva os nomes antigo e moderno, onde for possível. (a) $Ca_3(PO_4)_2$, o componente principal dos ossos; (b) SnS_2; (c) V_2O_5; (d) Cu_2O.

D.4 Os compostos iônicos dados a seguir são comumente encontrados em laboratórios. Escreva seus nomes modernos. (a) $NaHCO_3$ (soda de cozinha); (b) Hg_2Cl_2 (calomelano); (c) NaOH (soda cáustica); (d) ZnO (calamina).

D.5 Escreva as fórmulas de (a) dióxido de titânio; (b) tetracloreto de silício; (c) dissulfeto de carbono; (d) tetrafluoreto de enxofre; (e) sulfeto de lítio; (f) pentafluoreto de antimônio; (g) pentóxido de dinitrogênio; (h) heptafluoreto de iodo.

D.6 Escreva as fórmulas de (a) pentóxido de dinitrogênio; (b) iodeto de hidrogênio; (c) difluoreto de oxigênio; (d) tricloreto de fósforo; (e) trióxido de enxofre; (f) tetrabrometo de carbono; (g) trifluoreto de bromo.

D.7 Dê o nome dos seguintes compostos binários: (a) SF_6; (b) N_2O_5; (c) NI_3; (d) XeF_4; (e) $AsBr_3$; (f) ClO_2.

D.8 Os compostos seguintes são frequentemente encontrados nos laboratórios químicos. Dê o nome de cada um deles. (a) SiO_2 (sílica); (b) SiC (carborundum); (c) N_2O (um anestésico geral); (d) P_4O_{10} (um agente secante usado em solventes orgânicos); (e) CS_2 (um solvente); (f) SO_2 (um alvejante); (g) NH_3 (um reagente comum).

D.9 As seguintes soluções em água são ácidos comuns de laboratório. Quais são os seus nomes? (a) HCl(aq); (b) H_2SO_4(aq); (c) HNO_3(aq); (d) CH_3COOH(aq); (e) H_2SO_3(aq); (f) H_3PO_4(aq).

D.10 Os seguintes ácidos são usados em laboratórios químicos, embora sejam menos comuns do que os do Exercício D.9. Escreva as fórmulas de (a) ácido perclórico; (b) ácido hipocloroso; (c) ácido hipoiodoso; (d) ácido fluorídrico; (e) ácido fosforoso; (f) ácido periódico.

D.11 Escreva as fórmulas dos compostos iônicos formados a partir de (a) íons zinco e fluoreto; (b) íons bário e nitrato; (c) íons prata e iodeto; (d) íons lítio e nitreto; (e) íons crômio(III) e sulfeto.

D.12 Escreva as fórmulas dos compostos iônicos obtidos de (a) íons cálcio e brometo; (b) íons amônio e fosfito; (c) íons césio e óxido; (d) íons gálio e sulfeto; (e) íons lítio e nitreto.

D.13 Escreva as fórmulas e os nomes dos compostos formados quando o elemento do Grupo 2, Período 6 da Tabela Periódica, se combina com o elemento do Grupo 17/VII, Período 3. (b) O composto é molecular ou iônico?

D.14 Escreva as fórmulas e os nomes dos compostos formados quando o elemento do Grupo 1, Período 5 da Tabela Periódica, se combina com o elemento do Grupo 16/VI, Período 4. (b) O composto é molecular ou iônico?

D.15 Dê o nome dos compostos (a) Na_2SO_3; (b) Fe_2O_3; (c) FeO; (d) $Mg(OH)_2$; (e) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$; (f) PCl_5; (g) $Cr(H_2PO_4)_3$; (h) As_2O_3; (i) $RuCl_2$.

D.16 Dê o nome dos compostos (a) $CrBr_3 \cdot 6H_2O$; (b) $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; (c) $InCl_3$; (d) BeF_2; (e) CrO_3; (f) $Cd(NO_3)_2$; (g) $Ca(ClO_3)_2$; (h) $Ni(ClO_4)_2$; (i) V_2O_5.

D.17 Os nomes dos compostos abaixo estão incorretos. Corrija-os. (a) $CuCO_3$, carbonato de cobre(I); (b) K_2SO_3, sulfato de potássio; (c) LiCl, liteto de cloro.

D.18 As fórmulas dos compostos abaixo estão incorretas. Corrija-as. (a) Sulfato de sódio, $NaSO_4$; (b) clorito de magnésio, $Mg(ClO)_2$; (c) óxido de fósforo(V), P_2O_{10}.

D.19 Dê nomes a cada um dos seguintes compostos orgânicos: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

D.20 Dê nomes a cada um dos seguintes compostos orgânicos: (a) CH_4; (b) CH_3F; (c) CH_3Br; (d) CH_3I.

D.21 Você encontrou, em um almoxarifado, algumas garrafas antigas rotuladas como (a) óxido cobáltico mono-hidratado e (b) hidróxido cobaltoso. Use o Apêndice 3C como guia e escreva seus nomes modernos e fórmulas químicas.

D.22 A aplicação das regras formais da nomenclatura química faz com que um certo composto usado como componente eletrônico tenha o nome titanato(IV) de bário, no qual o estado de oxidação é +4. Tente escrever sua fórmula química. Depois que você tiver identificado as regras de nomenclatura de oxoânions, sugira um nome formal para H_2SO_4.

D.23 Um composto E, do grupo principal e do Período 3, forma o composto molecular EH_4 e o composto iônico Na_4E. Identifique o elemento E e escreva o nome dos compostos.

D.24 Um composto E, do grupo principal e do Período 5, forma os compostos iônicos EBr_2 e EO. Identifique o elemento E e escreva o nome dos compostos.

D.25 Os nomes de alguns compostos de hidrogênio são exceções das regras normais de nomenclatura. Examine os seguintes compostos, escreva seus nomes e identifique-os como iônicos ou moleculares: (a) $LiAlH_4$; (b) NaH.

D.26 Os nomes de alguns compostos de oxigênio são exceções das regras normais de nomenclatura. Examine os seguintes compostos, escreva seus nomes e identifique-os como iônicos ou moleculares: (a) KO_2; (b) Na_2O_2; (c) CsO_3.

D.27 Dê nomes aos seguintes compostos, usando os compostos análogos de fósforo e enxofre como guia: (a) H_2SeO_4; (b) Na_3AsO_4; (c) $CaTeO_3$; (d) $Ba_3(AsO_4)_2$; (e) H_3SbO_4; (f) $Ni_2(SeO_4)_3$.

D.28 Dê nomes aos seguintes compostos, usando os compostos análogos de fósforo e enxofre como guia: (a) AsH_3; (b) H_2Se; (c) Cu_2TeO_4; (d) $Ca_3(AsO_3)_2$; (e) NaH_2SbO_4; (f) $BaSeO_3$.

D.29 Que tipos de compostos orgânicos são (a) $CH_3CH_2CH_2OH$, (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$, (c) CH_3F?

D.30 Que tipos de compostos orgânicos são (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) CH_3CH_2Br; (c) CH_3CH_2COOH?

E MOLS E MASSAS MOLARES

E.1 Mol
E.2 Massa molar

Números astronômicos de moléculas ocorrem mesmo em pequenas amostras: 1 mL de água contém 3×10^{22} moléculas, um número superior ao das estrelas do universo visível. Como podemos determinar esses números e como registrá-los? É tão inconveniente imaginar e ter de se referir a números muito grandes como 3×10^{22} moléculas, como é para os atacadistas contar itens individualmente em vez de usar dúzias (12) ou grosas (144). Para não perder de vista números enormes de átomos, íons ou moléculas de uma amostra, precisamos de um modo eficiente de determinar e apresentar esses números.

E.1 Mol

Os químicos descrevem os números de átomos, íons e moléculas em termos de uma unidade chamada "mol". O mol é o análogo da "dúzia" dos atacadistas. Uma "dúzia" poderia ser definida como o número de latas de refrigerante em uma caixa de 12, vendida pelo atacadista. Mesmo sem abrir a embalagem para contar o número de latas que há dentro, você poderia determinar o que significa "uma dúzia de latas" pesando a caixa e dividindo a massa total pela massa de uma lata. Uma abordagem semelhante é usada para definir um mol:

O nome *mol* vem da palavra latina para "pilha muito grande".

> 1 mol de objetos contém um determinado número de objetos igual ao número de átomos que existe em precisamente 12 g de carbono-12.

Para saber o que queremos dizer com o termo 1 mol, poderíamos pesar 12 g de carbono-12 (Fig. E.1). Como podemos saber quantos átomos estão presentes? Já que contar os átomos diretamente é impraticável, é melhor usar o caminho indireto, baseado na massa de um átomo. A massa de um átomo de carbono-12 foi determinada por espectrometria de massas como $1{,}99265 \times 10^{-23}$ g. Isso significa que o número de átomos em exatamente 12 g de carbono-12 é

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{\overbrace{12\ \text{g (exatamente)}}^{\text{massa da amostra}}}{\underbrace{1{,}99265 \times 10^{-23}\ \text{g}}_{\text{massa de um átomo de C}}} = 6{,}0221 \times 10^{23}$$

FIGURA E.1 Definição de mol: se medimos exatamente 12 g de carbono-12, então temos exatamente 1 mol de átomos de carbono-12. Existirá um número de átomos na pilha igual ao número de Avogadro.

FIGURA E.2 Cada amostra tem um 1 mol de átomos do elemento. No sentido horário, a partir da direita, acima, estão 32 g de enxofre, 201 g de mercúrio, 207 g de chumbo, 64 g de cobre e 12 g de carbono.

Como o mol é igual a este número, podemos aplicar a definição a qualquer objeto, não apenas a átomos de carbono (Fig. E.2):

1 mol de qualquer objeto corresponde a $6{,}0221 \times 10^{23}$ desse objeto.

Logo, 1 mol de átomos de qualquer elemento, 1 mol de íons e 1 mol de moléculas contêm, cada um, $6{,}0221 \times 10^{23}$ átomos, íons e moléculas, respectivamente.

Assim como 1 g e 1 m são unidades usadas para medir propriedades físicas, o mesmo acontece com 1 mol. O mol é a unidade utilizada para medir a propriedade física formalmente chamada de **quantidade de substância**, ***n***. Esse nome, porém, é pouco usado pelos químicos, que preferem referir-se a ela, coloquialmente, como "número de mols". Um acordo, que vem sendo aceito, é chamar *n* "quantidade química" ou, simplesmente, "quantidade" das espécies presentes em uma amostra. Assim, 1,0000 mol de átomos de hidrogênio ($6{,}0221 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio), que é escrito como 1,0000 mol de H, é a quantidade química de átomos de hidrogênio da amostra. Pergunte a seu instrutor se é melhor usar o termo formal. Como qualquer unidade SI, o mol pode ser usado com prefixos, como em 1 mmol $= 10^{-3}$ mol e μmol $= 10^{-6}$ mol, por exemplo. Os químicos encontram essas quantidades pequenas quando utilizam produtos naturais raros ou muito caros e fármacos.

FIGURA E.3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, Conde de Quaregna e Cerreto (1776-1856).

O número de objetos por mol, $6{,}0221 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$, é chamado de **constante de Avogadro**, N_A, em homenagem ao cientista italiano do século XIX, Amedeo Avogadro (Fig. E.3), que ajudou a estabelecer a existência dos átomos. A constante de Avogadro é usada na conversão entre a quantidade química (número de mols) e o número de átomos, íons ou moléculas:

número de objetos = número de mols × número de objetos por mol
= número de mols × constante de Avogadro

Se representamos o número de objetos por *N* e a quantidade de substância (em mol) por *n*, essa relação é escrita como

$$N = nN_A \qquad (1)^*$$

Uma nota em boa prática: Observe que a constante de Avogadro é uma constante com unidades, não um número puro. Você ouvirá as pessoas se referirem com frequência ao *número de Avogadro*: elas estão se referindo ao número puro $6{,}0221 \times 10^{23}$.

Para evitar ambiguidade ao usar a unidade mol, é preciso especificar a espécie que está sendo descrita (isto é, átomos, moléculas, unidades de fórmula ou íons). Assim, o hidrogênio é um gás, com dois átomos por molécula, descrito como H_2. Escrevemos 1 mol de H se estamos nos referindo a átomos de hidrogênio, ou 1 mol de H_2 se estamos nos referindo às moléculas de hidrogênio. Note que 1 mol de H_2 corresponde a 2 mols de H.

EXEMPLO E.1

Conversão de número de átomos a mols

Pesquisadores em nanotecnologia desenvolveram um dispositivo para acumulação de hidrogênio, capaz de armazenar $1{,}29 \times 10^{24}$ átomos de hidrogênio. Qual é a quantidade química (em mols) de átomos de hidrogênio armazenados?

Antecipe Como o número de átomos da amostra é superior a 6×10^{23}, podemos antecipar que *mais* de 1 mol de átomos está presente.

PLANEJE Rearranje a Eq. 1 para $n = N/N_A$ e substitua os dados.

RESOLVA

De $n = N/N_A$

$$n = \frac{1{,}29 \times 10^{24}\,\text{H}}{6{,}0221 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}} = 2{,}14\ \text{mol H}$$

Avalie Existe mais de 1 mol de átomos de hidrogênio no dispositivo, como antecipado.

Teste E.1A Uma amostra de uma droga extraída de um fruto usado pela tribo peruana Achuar Jivaro para tratar infecções fúngicas contém $2{,}58 \times 10^{24}$ átomos de oxigênio. Quantos mols de átomos de oxigênio tem a amostra?

[***Resposta:*** 4,28 mols de átomos de O]

Teste E.1B Uma pequena xícara de café contém 3,14 mols de H_2O. Qual é o número de átomos de hidrogênio presentes no café?

As quantidades de átomos, íons ou moléculas de uma amostra são expressas em mols e a constante de Avogadro, N_A, é usada para a conversão entre o número de partículas e o número de mols.

E.2 Massa molar

Como determinar a quantidade de substância presente em uma amostra, já que não é possível contar os átomos diretamente? Podemos fazê-lo se soubermos a massa da amostra e a **massa molar, *M***, a massa por mol de partículas.

A massa molar de um *elemento* é a massa por mol de seus átomos.
A massa molar de um *composto molecular* é a massa por mol de suas moléculas.
A massa molar de um *composto iônico* é a massa por mol de suas fórmulas unitárias.

A unidade de massa molecular é sempre gramas por mol ($g \cdot mol^{-1}$). Como a massa da amostra é a quantidade (em mols) multiplicada pela massa por mol (a massa molar),

Massa da amostra = quantidade em mols × massa por mol

Assim, se representarmos a massa total da amostra por m, podemos escrever

$$m = nM \qquad (2)^*$$

Segue-se que $n = m/M$. Portanto, para achar o número de mols, n, é preciso dividir a massa total da amostra, m, pela massa molar da espécie presente.

EXEMPLO E.2

Cálculo da quantidade de átomos de uma amostra

Calcule (a) a quantidade e (b) o número de átomos de F em 22,5 g de flúor. A massa molar do flúor é $19{,}00\ g \cdot mol^{-1}$ ou, mais especificamente, $19{,}00\ g \cdot (\text{mol de F})^{-1}$.

Antecipe Como a massa de flúor presente na amostra é maior do que a massa de 1 mol de átomos de F, devemos esperar que mais de 1 mol de F esteja presente.

Continua →

EXEMPLO E.2 Continuação

PLANEJE Para encontrar a quantidade de mols, divida a massa total da amostra pela massa molar.

RESOLVA

(a) De $n = m/M$,

$$n(\mathrm{F}) = \frac{22{,}5\ \mathrm{g}}{19{,}00\ \mathrm{g\cdot(mol\ F)^{-1}}} = \frac{22{,}5}{19{,}00}\ \mathrm{mol\ F}$$
$$= 1{,}18\ \mathrm{mol\ F}$$

Avalie Como esperado, mais de 1 mol de F está presente.

Uma nota em boa prática Para evitar ambiguidade, especifique as entidades (neste caso, átomos de F, não moléculas de F_2) nas unidades do cálculo.

(b) Para calcular o número de átomos da amostra, N, é preciso multiplicar a quantidade (em mols) pela constante de Avogadro:

De $N = nN_A$

$$N = (1{,}18\ \mathrm{mol\ F}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})$$
$$= 7{,}11 \times 10^{23}\ \mathrm{F}$$

Isto é, a amostra contém $7{,}11 \times 10^{23}$ átomos de flúor.

Teste E.2A A massa de uma moeda de cobre é 3,20 g. Suponha que ela foi feita com cobre puro. (a) Quantos mols de átomos de Cu deve conter a moeda, dada a massa molar de Cu de 63,55 g·mol^{-1}? (b) Quantos átomos de Cu estão presentes?

[*Resposta:* 0,0504 mol de Cu; $3{,}03 \times 10^{22}$ átomos de Cu]

Teste E.2B 5,4 kg de alumínio foram coletados na reciclagem de lixo, em um dia. (a) Quantos mols de átomos de Al o lixo continha, sabendo-se que a massa molar do alumínio é 26,98 g·mol^{-1}? (b) Quantos átomos de Al foram coletados?

As massas molares dos elementos são determinadas por espectrometria de massas, que mede as massas dos isótopos e suas abundâncias relativas. A massa por mol dos átomos é a massa de um átomo multiplicada pela constante de Avogadro (o número de átomos por mol):

$$M = m_{\text{átomo}} \times N_A \qquad (3a)$$

Quanto maior for a massa de um átomo, maior será a massa molar da substância. Porém, a maior parte dos elementos ocorre na natureza como uma mistura de isótopos. Vimos, na Seção B, por exemplo, que o neônio existe na forma de três isótopos, com massas diferentes. Na química, quase sempre tratamos de amostras de elementos naturais, que têm a abundância natural dos isótopos. Então, é preciso usar a massa molar *média*, isto é, a massa molar calculada levando-se em conta as massas dos isótopos e suas abundâncias relativas em amostras típicas:

$$M = m_{\text{átomo, média}} \times N_A \qquad (3b)$$

Todas as massas molares citadas neste texto referem-se aos valores médios. Seus valores são dados no Apêndice 2D. Elas também foram incluídas na Tabela Periódica, no começo, e na lista alfabética de elementos, no final do livro.

EXEMPLO E.3

Avaliação da massa molar média

Existem dois isótopos naturais do cloro, o cloro-35 e o cloro-37. A massa de um átomo de cloro-35 é $5{,}807 \times 10^{-23}$ g e a de um átomo de cloro-37 é $6{,}139 \times 10^{-23}$ g. A composição de uma amostra natural típica de cloro é 75,77% de cloro-35 e 24,23% de cloro-37. Qual é a massa molar de uma amostra típica de cloro?

Antecipe Como o isótopo mais abundante é cloro-35, devemos esperar que a massa molar de uma amostra típica fique mais perto de 35 $g{\cdot}mol^{-1}$.

PLANEJE Calcule inicialmente a massa média dos isótopos adicionando as massas de cada isótopo multiplicadas pela respectiva abundância. Obtenha, então, a massa molar, isto é, a massa por mol de átomos, multiplicando a massa atômica média pela constante de Avogadro.

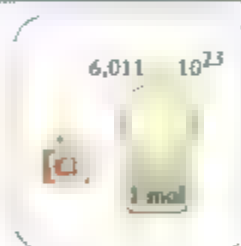
RESOLVA A fração (f) de átomos de cloro-35 na amostra é 75,77/100 = 0,7577 e a fração de cloro-37 é 24,23/100 = 0,2423. A massa média de um átomo de cloro na amostra natural é

De $m_{\text{átomo, média}} = f_{\text{cloro-35}} \times m_{\text{cloro-35}} + f_{\text{cloro-37}} \times m_{\text{cloro-37}}$

$$m_{\text{átomo, média}} = 0{,}7577 \times (5{,}807 \times 10^{-23}\ \text{g}) + 0{,}2423 \times (6{,}139 \times 10^{-23}\ \text{g}) = 5{,}887 \times 10^{-23}\ \text{g}$$

Segue-se, da Eq. 3b, que a massa molar de uma amostra típica de átomos de cloro é

De $M = m_{\text{átomo, média}} \times N_A$

$$M = (5{,}887 \times 10^{-23}\ \text{g}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})$$
$$= 35{,}45\ \text{g}{\cdot}\text{mol}^{-1}$$

Avalie Como esperado, a massa molar está próxima de 35 $g{\cdot}mol^{-1}$.

Teste E.3A A composição de uma amostra típica de magnésio é 78,99% de magnésio-24 (massa atômica $3{,}983 \times 10^{-23}$ g), 10,00% de magnésio-25 ($4{,}149 \times 10^{-23}$ g) e 11,01% de magnésio-26 ($4{,}315 \times 10^{-23}$ g). Calcule a massa molar de uma amostra típica de magnésio, dadas as suas massas atômicas (em parênteses).

[***Resposta:*** 24,31 $g{\cdot}mol^{-1}$]

Teste E.3B Calcule a massa molar do cobre sabendo que a composição de uma amostra natural é, tipicamente, 69,17% de cobre-63, cuja massa molar é 62,94 $g{\cdot}mol^{-1}$, e 30,83% de cobre-65, cuja massa molar é 64,93 $g{\cdot}mol^{-1}$.

Para calcular as massas molares de compostos moleculares e iônicos, usamos as massas molares dos elementos presentes: *a massa molar de um composto é a soma das massas molares dos elementos que constituem a molécula ou a fórmula unitária.* É preciso, naturalmente, levar em conta o número de vezes que cada átomo ou íon aparece na fórmula molecular ou na fórmula unitária do composto iônico. Assim, 1 mol do composto iônico $Al_2(SO_4)_3$ contém 2 mols de Al, 3 mols de S e 12 mols de O. Portanto, a massa molar do $Al_2(SO_4)_3$ é

$$M(Al_2(SO_4)_3) = 2M(Al) + 3M(S) + 12M(O)$$
$$= 2(26{,}98\ \text{g}{\cdot}\text{mol}^{-1}) + 3(32{,}06\ \text{g}{\cdot}\text{mol}^{-1}) + 12(16{,}00\ \text{g}{\cdot}\text{mol}^{-1})$$
$$= 342{,}14\ \text{g}{\cdot}\text{mol}^{-1}$$

Teste E.4A Calcule a massa molar de (a) etanol, C_2H_5OH; (b) sulfato de cobre(II) penta-hidratado.

[*Resposta*: (a) 46,07 $g \cdot mol^{-1}$; (b) 249,69 $g \cdot mol^{-1}$]

Teste E.4B Calcule a massa molar de (a) fenol, C_6H_5OH, (b) carbonato de sódio deca-hidratado.

Dois termos ainda muito usados na literatura química são *peso atômico* e *peso molecular*.

> O **peso atômico** de um elemento é o valor numérico de sua massa molar.
> O **peso molecular** de um composto molecular ou **peso fórmula** de um composto iônico é o valor numérico de sua massa molar.

Assim, o peso atômico do hidrogênio (massa molar 1,0079 $g \cdot mol^{-1}$) é 1,0079, o peso atômico da água (massa molar 18,02 $g \cdot mol^{-1}$) é 18,02 e o peso fórmula do cloreto de sódio (massa molar 58,44 $g \cdot mol^{-1}$) é 58,44. Esses dois termos estão tradicional e profundamente arraigados na literatura química, ainda que esses números não sejam "pesos". A massa de um objeto é uma medida da *quantidade de matéria* que ele contém, enquanto o peso de um objeto é uma medida do *efeito gravitacional* sobre ele. Massa e peso são proporcionais, mas não são idênticos. Um astronauta tem a mesma massa (contém a mesma quantidade de matéria), mas pesos diferentes na Terra e em Marte.

Por fim, é preciso considerar ainda que o "peso atômico" de um elemento permite uma boa estimativa do número de prótons e nêutrons do núcleo, porque cada um deles contribui com cerca de uma unidade de massa para o peso atômico. Assim, sabemos que o carbono, cujo peso atômico é 12,01, tem um total de 12 prótons e nêutrons. O peso atômico, entretanto, não é exatamente igual ao número de massa porque a massa de um núcleo não é exatamente igual à soma das massas dos prótons e nêutrons, e os pesos atômicos (isto é, as massas molares) são médias que levam em conta a composição isotópica de amostras típicas do elemento.

Uma vez calculada a massa molar de um composto, podemos aplicar a mesma técnica usada para elementos para determinar quantos mols de moléculas ou fórmulas unitárias existem em uma amostra de uma determinada massa.

Teste E.5A Calcule a quantidade de moléculas de ureia, $OC(NH_2)_2$, em 2,3 × 10^5 g de ureia, que é usada em cremes faciais e, em escala maior, como fertilizante agrícola.

[*Resposta*: 3,8 × 10^3 mol]

Teste E.5B Calcule a quantidade de fórmulas unitárias de $Ca(OH)_2$ em 1,00 kg de cal hidratada (hidróxido de cálcio), usada para ajustar a acidez dos solos.

(a) Massas iguais

(b) Quantidades iguais

FIGURA E.4 (a) As duas amostras têm a mesma massa, mas como os átomos que estão à direita são mais leves do que os que estão à esquerda, a amostra da direita tem um número maior de átomos. (b) As duas amostras contêm o mesmo número de mols de átomos, mas como os átomos que estão à direita são mais leves do que os que estão à esquerda, a massa da amostra da direita é a menor das duas. Quantidades iguais (mesmo número de mols) de átomos não correspondem necessariamente à mesma massa.

A massa molar é importante quando queremos saber o número de átomos de uma amostra. Seria impossível contar 6 × 10^{23} átomos de um elemento, mas é muito fácil medir uma massa igual à massa molar do elemento em gramas. Cada amostra da Figura E.2 foi medida dessa maneira: cada amostra contém o mesmo número de átomos do elemento (6,022 × 10^{23}), mas as massas variam porque as massas dos átomos são diferentes (Fig. E.4). A mesma regra se aplica a compostos. Como a massa molar do cloreto de sódio é 58,44 $g \cdot mol^{-1}$, se medimos 58,44 g de cloreto de sódio, obteremos uma amostra que contém 1,000 mol de fórmulas unitárias de NaCl (Fig. E.5).

Na prática, os químicos raramente tentam medir uma massa exata. Em vez disso, eles estimam a massa necessária e separam uma quantidade aproximada. Eles medem, então, a massa da amostra com precisão e a convertem em mols (usando a Eq. 2, $n = m/M$) para determinar o número exato de mols que usaram.

EXEMPLO E.4

Calcular a massa a partir do número de mols

Suponha que estamos preparando uma solução de permanganato de potássio, $KMnO_4$, para a qual são necessários 0,10 mol do composto (isto é, 0,10 mol $KMnO_4$). Quantos gramas do composto precisamos medir?

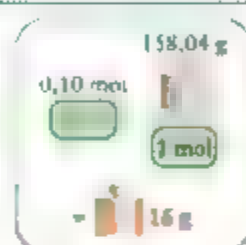
PLANEJE Para encontrar a massa desejada de um composto, multiplicamos a quantidade pela massa molar do composto.

FIGURA E.5 Cada amostra contém 1 mol de fórmulas unitárias de um composto iônico. Da esquerda para a direita, temos 58 g de cloreto de sódio (NaCl), 100 g de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), 278 g de sulfato de ferro(II) hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e 78 g de peróxido de sódio (Na_2O_2).

RESOLVA Para achar a massa de $KMnO_4$ que corresponde a 0,10 mol de $KMnO_4$, notamos que a massa molar do composto é 158,04 g·mol^{-1} e

De $m = nM$,

$$m = (0{,}10\ \text{mol}) \times (158{,}04\ \text{g·mol}^{-1}) = 16\ \text{g}$$

158,04 g
0,10 mol
1 mol
= 16 g

Assim, é necessário medir cerca de 16 g de $KMnO_4$. Se, ao medirmos a amostra, encontrarmos a massa 14,87 g, podemos concluir que a quantidade, n, que realmente medimos foi

De $n = m/M$,

$$n(KMnO_4) = \frac{14{,}87\ \text{g}}{158{,}04\ \text{g·(mol } KMnO_4)^{-1}} = 0{,}09409\ \text{mol } KMnO_4$$

Teste E.6A Que massa de hidrogenossulfato de sódio anidro você deveria medir para obter cerca de 0,20 mol $NaHSO_4$?

[*Resposta:* cerca de 24 g]

Teste E.6B Que massa de ácido acético você deveria pesar para obter 1,5 mol de CH_3COOH?

Usa-se a massa molar de um composto, isto é, a massa por mol de suas moléculas ou fórmulas unitárias, para a conversão entre a massa de uma amostra e o número de moléculas ou fórmulas unitárias que ela contém.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Usar a constante de Avogadro para a conversão entre a quantidade, em mols, e o número de átomos, moléculas ou íons de uma amostra (Exemplos E.1 e E.2).

❑ 2 Calcular a massa molar de um elemento, dada sua composição isotópica (Exemplo E.3).

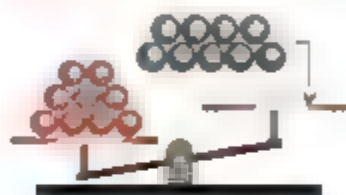
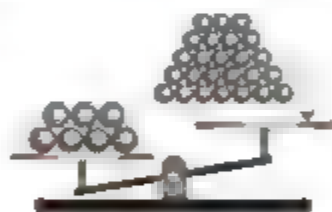
❑ 3 Calcular a massa molar de um composto, dada sua fórmula química.

❑ 4 Fazer a conversão entre a massa e a quantidade, em mols, usando a massa molar (Exemplo E.4).

EXERCÍCIOS

E.1 O campo da nanotecnologia oferece algumas possibilidades interessantes, como a criação de fibras da largura de um átomo. Suponha que você fosse capaz de juntar 1,00 mol de átomos de Ag, cada um com raio de 144 pm, em uma dessas fibras, encapsulando-a em nanotubos de carbono (veja o Capítulo 6). Qual seria o comprimento da fibra?

E.2 Se você ganhasse 1 mol de dólares na loteria no dia em que nasceu e gastasse 1 bilhão de dólares por segundo durante o resto de sua vida, que percentagem do prêmio restaria, se for o caso, quando você decidir se aposentar aos 90 anos de idade?

E.3 Em um laboratório de nanotecnologia você pode manipular átomos isolados. Os átomos da esquerda são de bromo (massa molar 80 $g \cdot mol^{-1}$) e os da direita são de cálcio (massa molar 40 $g \cdot mol^{-1}$). Quantos átomos de cálcio teriam de ser adicionados ao prato da direita para que as massas fossem iguais nos dois pratos?

E.4 Em um laboratório de nanotecnologia você pode manipular átomos isolados. Os átomos da esquerda são de alumínio (massa molar 27 $g \cdot mol^{-1}$) e os da direita são de berílio (massa molar 9 $g \cdot mol^{-1}$). Quantos átomos de berílio teriam de ser adicionados ao prato da direita para que as massas fossem iguais nos dois pratos?

E.5 (a) A população aproximada da Terra é de 6,0 bilhões de pessoas. Quantos mols de pessoas habitam a Terra? (b) Se todas essas pessoas fossem catadores de ervilhas, quanto tempo levaria para a população inteira do planeta catar 1 mol de ervilhas à velocidade de uma ervilha por segundo, trabalhando 24 horas por dia, durante 365 dias por ano?

E.6 (a) Mil toneladas de areia (1.000 t, 1 t $= 10^3$ kg) contêm cerca de 1 trilhão (10^{12}) de grãos de areia. Quantas toneladas de areia são necessárias para formar um mol de grãos de areia? (b) Imaginando que o volume de um grão de areia é 1 mm^3 e que a área continental de um país como os Estados Unidos da América é aproximadamente igual a $3{,}6 \times 10^6$ km^2, qual seria a altura da pilha de areia sobre aquele país se sua área fosse inteiramente coberta com 1 mol de grãos de areia?

E.7 O sal de Epsom é o sulfato de magnésio hepta-hidratado. Escreva sua fórmula. (a) Quantos átomos de oxigênio existem em 5,15 g de sal de Epsom? (b) Quantas fórmulas unitárias do composto existem em 5,15 g? (c) Quantos mols de moléculas de água existem em 5,15 g de sal de Epsom?

E.8 O metal cobre pode ser extraído de uma solução de sulfato de cobre(II) por eletrólise (como está descrito no Capítulo 13). Se 45,20 g de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, forem dissolvidos em 100 mL de água e todo o cobre sofrer eletrodeposição, que massa de cobre pode ser recuperada?

E.9 A indústria de energia nuclear extrai ^6Li, mas não ^7Li, das amostras naturais de lítio. Em consequência, a massa molar das amostras comerciais de lítio está aumentando. Hoje, as abundâncias dos dois isótopos são 7,42% e 92,58%, respectivamente. As massas de seus átomos são $9{,}988 \times 10^{-24}$ g e $1{,}165 \times 10^{-23}$ g. (a) Qual é a massa molar atual de uma amostra natural de lítio? (b) Qual será a massa molar quando a abundância de ^6Li for reduzida a 5,67%?

E.10 Calcule a massa molar do enxofre em uma amostra natural com 95,0% de ^{32}S (massa molar 31,97 $g \cdot mol^{-1}$), 0,8% de ^{33}S (massa molar 32,97 $g \cdot mol^{-1}$) e 4,2% de ^{34}S (massa molar 33,97 $g \cdot mol^{-1}$).

E.11 A massa molar dos átomos de boro de uma amostra natural é 10,81 $g \cdot mol^{-1}$. Sabe-se que a amostra contém ^{10}B (massa molar 10,013 $g \cdot mol^{-1}$) e ^{11}B (massa molar 11,093 $g \cdot mol^{-1}$). Quais são as abundâncias percentuais dos dois isótopos?

E.12 Calcule a massa molar do gás nobre criptônio em uma amostra natural, que contém 0,3% de ^{78}Kr (massa molar 77,92 $g \cdot mol^{-1}$), 2,3% de ^{80}Kr (massa molar 79,91 $g \cdot mol^{-1}$), 11,6% de ^{82}Kr (massa molar 81,91 $g \cdot mol^{-1}$), 11,5% de ^{83}Kr (massa molar 82,92 $g \cdot mol^{-1}$), 56,9% de ^{84}Kr (massa molar 83,91 $g \cdot mol^{-1}$) e 17,4% de ^{86}Kr (massa molar 85,91 $g \cdot mol^{-1}$).

E.13 Que amostra em cada dos seguintes pares contém maior número de mols de átomos? (a) 75 g de índio ou 80 g de telúrio; (b) 15,0 g de P ou 15,0 g de S; (c) $7{,}36 \times 10^{27}$ átomos de Ru ou $7{,}36 \times 10^{27}$ átomos de Fe.

E.14 Calcule a massa, em microgramas, de (a) $3{,}27 \times 10^{14}$ átomos de Hg; (b) 963 nmol de átomos de Hf; (c) 5,50 μmol de átomos de Gd; (d) $6{,}02 \times 10^{21}$ átomos de Sb.

E.15 Um relatório declarou que o Observatório de Neutrinos de Sudbury, em Sudbury, Canadá, usa $1{,}00 \times 10^3$ t (1 t $= 10^3$ kg) de água pesada, D_2O, em um tanque esférico de diâmetro igual a 12 m para detectar as partículas subatômicas chamadas de neutrinos. A densidade da água normal, H_2O, na temperatura do tanque é 1,00 $g \cdot cm^{-3}$. (a) Usando a massa molar do deutério (2,014 $g \cdot mol^{-1}$), calcule a massa molar de D_2O. (b) Supondo que o volume ocupado por uma molécula de D_2O é igual ao ocupado por uma molécula de H_2O, calcule a densidade da água pesada. (c) Calcule o volume do tanque em metros cúbicos a partir de seus dados de densidade e da massa da água pesada e compare o volume encontrado com o volume do tanque determinado a partir do diâmetro. (d) A massa dada para a água pesada é acurada? (e) A suposição que você fez no item (b) é razoável? Explique seu raciocínio. (O volume de uma esfera de raio r é $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.)

E.16 Um químico encomendou 1,000 kg de D_2O de um fabricante que afirma que o composto é 98% puro (isto é, contém no máximo 2% de H_2O por massa). Para verificar a afirmação, o químico mediu a densidade do D_2O e encontrou 1,10 $g \cdot cm^{-3}$. A densidade da água normal (H_2O) na temperatura do teste é igual a 1,00 $g \cdot cm^{-3}$. A pureza declarada pelo fabricante está correta? (A massa molar do deutério é igual a 2,014 $g \cdot mol^{-1}$.)

E.17 Calcule a quantidade (em mols) e o número de moléculas e de fórmulas unitárias (ou átomos, se indicado) em (a) 10,0 g de alumina, Al_2O_3; (b) 25,92 mg de fluoreto de hidrogênio, HF; (c) 1,55 mg de peróxido de hidrogênio, H_2O_2; (d) 1,25 kg de glicose, $C_6H_{12}O_6$; (e) 4,37 g de nitrogênio como átomos de N e como moléculas de N_2.

E.18 Converta as seguintes massas em quantidades (em mols) e número de moléculas (ou átomos, se indicado). (a) 2,40 kg de H_2O; (b) 49 kg de benzeno (C_6H_6); (c) 260,0 g de fósforo, como átomos de P e como moléculas de P_4; (d) 5,0 g de CO_2; (e) 5,0 g de NO_2.

E.19 Calcule a quantidade (em mols) de (a) íons Cu^{2+} em 3,00 g de $CuBr_2$; (b) moléculas de SO_3 em $7,00 \times 10^{-2}$ mg de SO_3; (c) íons F^- em 25,2 kg de UF_6; (d) H_2O em 2,00 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

E.20 Calcule a quantidade (em mols) de (a) CN^- em 4,00 g de NaCN; (b) átomos de O em $4,00 \times 10^2$ ng de H_2O; (c) $CaSO_4$ em 4,00 kg de $CaSO_4$; (d) H_2O em 4,00 mg de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

E.21 (a) Determine o número de fórmulas unitárias em 0,750 mol de KNO_3. (b) Qual é a massa (em miligramas) de $2,39 \times 10^{20}$ fórmulas unitárias de Ag_2SO_4? (c) Estime o número de fórmulas unitárias em 3,429 kg $NaHCO_2$, formato de sódio, que é usado em tinturaria e na impressão de tecidos.

E.22 (a) Quantas fórmulas unitárias de CaH_2 estão presentes em 5,294 g de CaH_2? (b) Determine a massa de $6,25 \times 10^{21}$ fórmulas unitárias de $NaBF_4$, tetrafluoro-borato de sódio. (c) Calcule a quantidade (em mols) de $9,54 \times 10^{21}$ fórmulas unitárias de CeI_3, iodeto de cério(III), um sólido solúvel em água e cor amarela brilhante.

E.23 (a) Calcule a massa, em gramas, de uma molécula de água. (b) Determine o número de moléculas de H_2O em 1,00 kg do composto.

E.24 O octano, C_8H_{18}, é um exemplo típico das moléculas encontradas na gasolina. (a) Calcule a massa de uma molécula de octano. (b) Determine o número de moléculas C_8H_{18} em 1,00 mL de octano, cuja massa é 0,82 g.

E.25 Um químico mediu 8,61 g de cloreto de cobre(II) tetra-hidratado, $CuCl_2 \cdot 4H_2O$. (a) Quantos mols de $CuCl_2 \cdot 4H_2O$ foram medidos? (b) Quantos mols de íons Cl^- estão presentes na amostra? (c) Quantas moléculas de H_2O estão presentes na amostra? (d) Que fração da massa total da amostra é decorrente do oxigênio?

E.26 O sulfato de cobre(II) anidro é difícil de obter completamente seco. Que massa de sulfato de cobre(II) restaria após a remoção de toda a água de 250. g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

E.27 Suponha que você comprou, por engano, 2,5 kg de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ por US$ 175 em vez de 2,5 kg de Na_2CO_3 por US$ 195. (a) Que quantidade de água você comprou e quanto você pagou por litro? (A massa de 1 litro de água é 1 kg.) (b) Qual seria o preço justo para o composto hidratado, considerando custo zero para a água?

E.28 Um químico quer extrair o ouro existente em 57,75 g de cloreto de ouro(III) di-hidratado, $AuCl_3 \cdot 2H_2O$, por eletrólise de uma solução em água (essa técnica está descrita no Capítulo 13). Que massa de ouro poderia ser obtida da amostra?

E.29 O rei de Zircônia, como é natural, gosta do elemento zircônio e estabeleceu uma definição independente do mol baseado no zircônio. A massa de um átomo de zircônio-90 é $1,4929 \times 10^{-22}$ g. Se o zircônio fosse o padrão usado para definir a massa molar (em vez do carbono-12), 1 mol seria definido como a quantidade de substância que contém o número de entidades igual ao número de átomos de exatos 90 g de zircônio-90. Neste caso, qual seria (a) a massa molar do carbono-12?; (b) a massa molar (média) do ouro?

E.30 O isótopo silício-28 foi proposto como um novo padrão para as massas molares dos elementos, porque ele pode ser preparado em elevado grau de pureza. A massa de um átomo de silício-28 é $4,64567 \times 10^{-23}$ g. Se silício-28 substituísse o carbono-12 como padrão para as massas molares, 1 mol seria definido como a quantidade de substância que contém o mesmo número de espécies que 28 g de silício-28. Nesse caso, qual seria (a) a massa molar do carbono-12?; (b) a massa molar (média) do cloro?

E.31 A densidade do boro-hidreto de sódio é $1,074\ g \cdot cm^{-3}$. Se 3,93 g do composto contêm $2,50 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio, quantos mols de átomos de H estão presentes em $28,0\ cm^3$ de boro-hidreto de sódio?

E.32 O clorofórmio é produzido industrialmente a partir do dicloro-etano ($C_2H_4Cl_2$). As moléculas de clorofórmio têm cinco átomos cada e o composto, em 20°C, tem densidade 1,492 $g \cdot cm^{-3}$. Sabendo que 0,250 mol de moléculas de clorofórmio ocupam 20,0 mL, que massa (em gramas) de dicloroetano contém o mesmo número de átomos de 36,8 g de clorofórmio?

E.33 A queda dos dentes pode ser retardada com o uso de pasta de dentes fluorada. O íon fluoreto converte a hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$ do esmalte do dente em fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. Se toda a hidroxiapatita fosse convertida em fluorapatita, qual seria a percentagem de aumento provocada na massa do esmalte?

E.34 O antibiótico tetraciclina tem a fórmula $C_{22}H_{24}N_2O_8$. A dosagem correta da droga é de 0,24 μmol/kg/dia. Se uma criança que pesa 45 libras recebe tetraciclina em quatro doses iguais por dia, que massa de tetraciclina deveria estar presente em cada dose?

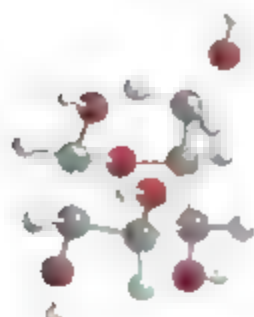
F DETERMINAÇÃO DAS FÓRMULAS QUÍMICAS

Os cientistas descobrem novos fármacos a partir do estudo das propriedades de compostos extraídos de plantas ou outros materiais usados há séculos como medicamentos (Fig. F.1). Após a extração de um composto biologicamente ativo de um produto natural, eles precisam identificar sua estrutura molecular para que ele possa ser melhorado e fabricado em grandes quantidades. Esta seção focaliza a primeira etapa da identificação da estrutura, a determinação das fórmulas "empírica" e "molecular" do composto.

Vejamos, primeiro, a fórmula empírica:

A **fórmula empírica** mostra o número relativo de átomos de cada elemento do composto.

Assim, por exemplo, a fórmula empírica da glicose, CH_2O, nos diz que os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio estão na razão 1:2:1. Os elementos estão nessa proporção independentemente do tamanho da amostra. Depois da determinação da fórmula empírica, o próximo passo é determinar a fórmula molecular (Seção C):

A **fórmula molecular** dá o número real de átomos de cada elemento da molécula.

1 α-D-Glicose, $C_6H_{12}O_6$

2 Formaldeído, CH_2O

A fórmula molecular da glicose, $C_6H_{12}O_6$, nos diz que cada molécula de glicose contém seis átomos de carbono, doze átomos de hidrogênio e seis átomos de oxigênio (1, que mostra uma das configurações comuns da molécula da glicose). Em contraste, a fórmula empírica dá apenas as razões entre os átomos dos elementos. Por isso, compostos diferentes, com fórmulas moleculares diferentes, podem ter a mesma fórmula empírica. Assim, o formaldeído CH_2O (2, o preservativo das soluções de formol), o ácido acético, $C_2H_4O_2$ (o ácido do vinagre), e o ácido lático, $C_3H_6O_3$ (o ácido do leite azedo), têm todos a mesma fórmula empírica (CH_2O) da glicose mas são compostos diferentes com propriedades diferentes.

F.1 Composição percentual em massa

Para determinar a fórmula empírica de um composto, começa-se por medir a massa de cada elemento presente na amostra. O resultado normalmente é apresentado na forma da **composição percentual em massa**, isto é, a massa de cada elemento expressa como uma percentagem da massa total.

$$\text{Composição percentual em massa} = \frac{\text{massa do elemento na amostra}}{\text{massa total da amostra}} \times 100\% \qquad (1)^*$$

Como a composição percentual em massa não depende do tamanho da amostra – na linguagem da Seção A, é uma propriedade intensiva –, ela representa a composição de qualquer amostra da substância. A principal técnica de determinação da composição percentual em massa de compostos orgânicos desconhecidos é a "análise por combustão". Os químicos mandam, com frequência, amostras a um laboratório ou agência para a análise por combustão e recebem os resultados como composição percentual em massa (veja a Seção M).

Teste F.1A Há séculos, os aborígenes australianos usam folhas de eucalipto para aliviar gargantas irritadas e outras dores. O ingrediente ativo primário foi identificado e recebeu o nome de eucaliptol. A análise de uma amostra de eucaliptol de massa total 3,16 g mostrou em sua composição 2,46 g de carbono, 0,373 g de hidrogênio e 0,329 g de oxigênio. Determine as percentagens em massa de carbono, hidrogênio e oxigênio no eucaliptol.

[*Resposta:* 77,8% C, 11,8% H, 10,4% O]

Teste F.1B O composto α-pineno, um antisséptico natural encontrado na resina de pinheiros, tem sido usado desde tempos antigos por curandeiros da tribo Zuni. Uma amostra de 7,50 g de α-pineno contém 6,61 g de carbono e 0,89 g de hidrogênio. Quais são as percentagens em massa de carbono e hidrogênio no α-pineno?

FIGURA F.1 O navio de pesquisa *Alpha Helix* é usado por químicos da University of Illinois em Urbana-Champaign, nos Estados Unidos, para procurar organismos marinhos que contenham compostos de valor medicinal. Os compostos que têm atividade antifúngica ou antiviral são, então, submetidos a análises, como descrito nesta seção.

Se a fórmula química de um composto já é conhecida, a composição percentual em massa pode ser obtida a partir da fórmula.

EXEMPLO F.1

Percentagem em massa de um elemento em um composto

Suponha que estamos gerando hidrogênio a partir da água para usar como combustível e precisamos saber quanto hidrogênio uma dada massa de água pode fornecer. Qual é a percentagem em massa de hidrogênio na água?

Antecipe Embora cada molécula de H_2O tenha dois átomos de hidrogênio, como eles são muito mais leves do que os átomos de oxigênio, eles contribuem pouco para a massa de cada molécula e, portanto, devemos esperar uma pequena contribuição para a percentagem em massa.

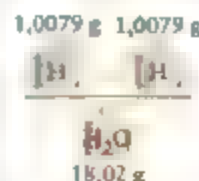
PLANEJE Para calcular a percentagem em massa de hidrogênio na água, encontre a massa de átomos de H presentes em 1 mol de moléculas de H_2O, observando que existem 2 mols de H em 1 mol de H_2O, dividindo aquela massa pela massa de 1 mol de H_2O e multiplicando por 100%.

RESOLVA

Da percentagem em massa de

$$H = \frac{\text{massa de átomos de H}}{\text{massa de moléculas de } H_2O} \times 100\%,$$

$$\text{Percentagem em massa de H} = \frac{2\ \text{mol} \times 1{,}0079\ \text{g·mol}^{-1}}{1\ \text{mol} \times 18{,}02\ \text{g·mol}^{-1}} \times 100\%$$
$$= 11{,}19\%$$

1,0079 g 1,0079 g
H H
H_2O
18,02 g

Avalie Como esperado, a percentagem em massa de hidrogênio na água, 11,19%, é pequena.

Teste F.2A Calcule a percentagem em massa de Cl em NaCl.

[*Resposta:* 60,66%]

Teste F.2B Calcule a percentagem em massa de Ag em $AgNO_3$.

A composição percentual em massa é obtida pelo cálculo da fração devido a cada elemento presente na massa total de um composto. O resultado é expresso em percentagem.

F.2 Determinação das fórmulas empíricas

Lembre-se de que as fórmulas empíricas dão os números relativos de átomos de cada elemento no composto. Para converter a composição percentual em massa obtida em uma análise por combustão em uma fórmula empírica, é preciso calcular as quantidades relativas de cada tipo de átomo. O procedimento mais simples é imaginar que temos uma amostra de massa de 100 g exatos. Desse modo, a composição percentual em massa nos dá a massa em gramas de cada elemento. Podemos, então, usar a massa molar de cada elemento para converter essas massas em mols e, depois, encontrar o número relativo de mols de cada tipo de átomo.

EXEMPLO F.2

Determinação da composição elementar a partir da composição percentual em massa

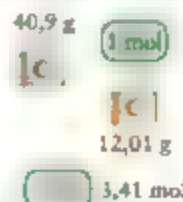
Suponha que os resultados de laboratório mostraram que uma amostra de vitamina C tinha 40,9% de carbono, 4,58% de hidrogênio e 54,5% de oxigênio. Qual é a razão entre os átomos dos elementos presentes na vitamina C?

PLANEJE Consideremos uma amostra com 100 g exatos e convertamos a massa em quantidade de mols dividindo a percentagem em massa de cada elemento pela massa molar. Representamos a quantidade de uma substância J por n(J).

RESOLVA A massa de carbono em uma amostra de vitamina C de massa 100 g é 40,9 g. Como a massa molar do carbono é 12,01 g·mol⁻¹,

De $n = m/M$

$$n(\text{C}) = \frac{40{,}9\ \text{g}}{12{,}01\ \text{g·(mol C)}^{-1}} = 3{,}41\ \text{mol C}$$

40,9 g
C
1 mol
C
12,01 g
3,41 mol

Do mesmo modo, a partir das percentagens em massa do hidrogênio e do oxigênio, temos

$$n(\text{H}) = 4{,}54\ \text{mol H} \quad \text{e} \quad n(\text{O}) = 3{,}41\ \text{mol O}$$

Continua →

Segue-se que em qualquer amostra de vitamina C os átomos estão na razão

3,41 C : 4,54 H : 3,41 O

Teste F.3A O ácido pirofosfórico tem a composição 2,27% de H, 34,81% de P e 62,93% de O. Encontre as quantidades relativas de H, P e O no ácido pirofosfórico.

[*Resposta:* 100 g contêm 2,25 mol de H, 1,12 mol de P e 3,93 mol O; 2,25 de H : 1,12 de P : 3,93 de O]

Teste F.3B Use a informação do Teste F.1A para encontrar as quantidades relativas de C, H e O presentes no eucaliptol.

Para obter a fórmula empírica da vitamina C a partir dos dados do exemplo F.1, é preciso expressar as razões dos números de átomos usando os números inteiros mais simples. Primeiro, dividimos cada número pelo menor valor (3,41), o que dá a razão 1:1,33:1. As moléculas, entretanto, contêm somente números inteiros de átomos e um desses números não é um número inteiro. Então, é preciso multiplicar cada número por um fator de correção para transformá-lo em número inteiro. Como 1,33 é 4/3 (dentro do erro experimental), multiplicamos os três números por 3 para obter 3,00:3,99:3,00 ou, aproximadamente, 3:4:3. Agora, sabemos que a fórmula empírica da vitamina C é $C_3H_4O_3$.

Os valores calculados não são exatos, porque eles são obtidos a partir de dados experimentais, sujeitos a erros experimentais.

EXEMPLO F.3

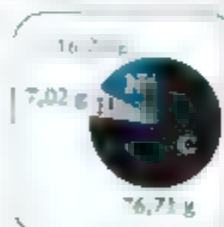
Determinação da fórmula empírica a partir da composição percentual em massa

A composição percentual em massa de um composto que atua na coagulação do sangue é 76,71% de C, 7,02% de H e 16,27% de N. Determine sua fórmula empírica.

PLANEJE Divida cada percentagem em massa pela massa molar do elemento para obter o número de mols encontrados em 100 g exatos do composto. Divida o número de mols de cada elemento pelo menor número de mols. Se o resultado incluir números fracionários, multiplique-os por um fator de correção que dê o conjunto de menores números inteiros de mols.

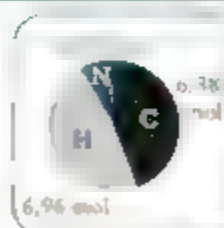
RESOLVA

A massa de cada elemento X, $m(X)$, em 100 g exatos do composto é igual à sua percentagem em massa em gramas.

$$m(C) = 76,71 \text{ g}$$
$$m(H) = 7,02 \text{ g}$$
$$m(N) = 16,27 \text{ g}$$

Converta cada massa em uma quantidade, $n(J)$, em mols usando a massa molar, M, do elemento, $n(J) = m(J)/M(J)$.

$$n(C) = \frac{76,71 \text{ g}}{12,01 \text{ g}\cdot(\text{mol C})^{-1}} = 6,387 \text{ mol C}$$

$$n(H) = \frac{7,02 \text{ g}}{1,0079 \text{ g}\cdot(\text{mol H})^{-1}} = 6,96 \text{ mol H}$$

$$n(N) = \frac{16,27 \text{ g}}{14,01 \text{ g}\cdot(\text{mol N})^{-1}} = 1,161 \text{ mol N}$$

Divida cada quantidade pela menor quantidade (1,161 mol).

$$\text{Carbono: } \frac{6,387 \text{ mol}}{1,161 \text{ mol}} = 5,501$$

$$\text{Hidrogênio: } \frac{6,96 \text{ mol}}{1,163 \text{ mol}} = 5,99$$

$$\text{Nitrogênio: } \frac{1,163 \text{ mol}}{1,163 \text{ mol}} = 1,000$$

Uma nota em boa prática: Observe que o número de algarismos significativos dos dados determina o número de algarismos significativos das quantidades calculadas.

Como 5,501 é aproximadamente igual a 11/2, multiplicamos todos os números por 2 para obter as razões 11,00:12,0:2,000. A fórmula empírica é, portanto, $C_{11}H_{12}N_2$.

Teste F.4A Use a composição molar do eucaliptol calculada no Teste F.3B para determinar sua fórmula empírica.

[*Resposta:* $C_{10}H_{18}O$]

Teste F.4B A composição percentual em massa do composto difluoreto de tionila é 18,59% de O, 37,25% de S e 44,16% de F. Calcule sua fórmula empírica.

A fórmula empírica de um composto é determinada a partir da composição percentual em massa e da massa molar dos elementos presentes.

F.3 Determinação das fórmulas moleculares

Vimos que a fórmula empírica da vitamina C é $C_3H_4O_3$. Entretanto, ainda não sabemos quantos átomos de cada tipo existem na molécula. A fórmula empírica nos diz apenas que os átomos de C, H e O ocorrem na amostra na razão 3:4:3. A fórmula molecular poderia ser $C_3H_4O_3$, $C_6H_8O_6$, $C_9H_{12}O_9$, ou qualquer outro múltiplo inteiro da fórmula empírica.

Para encontrar a fórmula molecular de um composto, mais uma informação é necessária – sua massa molar. Tudo que temos de fazer, depois disso, é calcular quantas fórmulas unitárias são necessárias para atingir aquela massa. Um dos melhores meios de determinar a massa molar de um composto orgânico é usar a espectrometria de massas. Vimos essa técnica aplicada a átomos na Seção B. Ela também pode ser aplicada a moléculas. Embora existam importantes diferenças nos detalhes (veja a Técnica Principal 6, após o Capítulo 18), a técnica é essencialmente a mesma.

EXEMPLO F.4

Determinação da fórmula molecular a partir da fórmula empírica

A espectrometria de massas dá para a vitamina C a massa molar 176,12 g·mol⁻¹. Sabendo que a fórmula empírica é $C_3H_4O_3$, qual é a fórmula molecular da vitamina C?

PLANEJE Para encontrar o número de fórmulas unitárias necessárias para atingir a massa molar da vitamina C, dividimos a massa molar do composto pela massa molar da fórmula unitária empírica.

RESOLVA

A massa molar de uma fórmula unitária $C_3H_4O_3$ é

$$\begin{aligned}\text{Massa molar de } C_3H_4O_3 &= 3 \times (12,01 \text{ g·mol}^{-1}) + 4 \times (1,008 \text{ g·mol}^{-1}) \\ &\quad + 3 \times (16,00 \text{ g·mol}^{-1}) \\ &= 88,06 \text{ g·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Dividindo a massa molecular do composto pela massa molar da fórmula unitária empírica obtém-se o fator de multiplicação dos coeficientes da fórmula empírica que leva à fórmula molecular.

$$\frac{\text{Massa molar do composto}}{\text{Massa molar da fórmula unitária empírica}} = \frac{176,14 \text{ g·mol}^{-1}}{88,06 \text{ g·mol}^{-1}} = 2,000$$

Concluímos que a fórmula molecular da vitamina C é $2 \times (C_3H_4O_3)$, ou $C_6H_8O_6$.

Continua →

Teste F.5A A massa molar do estireno, usado na manufatura do plástico poliestireno, é 104 $g\cdot mol^{-1}$ e sua fórmula empírica é CH. Deduza sua fórmula molecular.

[*Resposta:* C_8H_8]

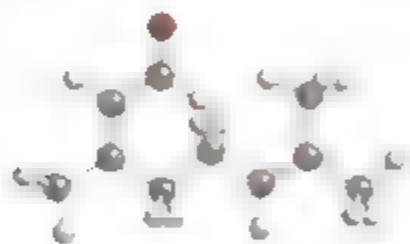
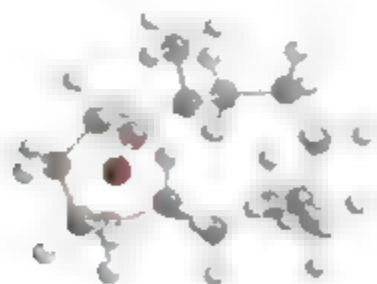
Teste F.5B A massa molar do ácido oxálico, o ácido encontrado no ruibarbo, é 90,0 $g\cdot mol^{-1}$ e sua fórmula empírica é CHO_2. Qual é sua fórmula molecular?

A fórmula molecular de um composto é obtida determinando-se quantas fórmulas empíricas unitárias são necessárias para atingir a massa molar medida do composto.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ☐ 1 Calcular a percentagem em massa de um elemento em um composto a partir de uma fórmula (Exemplo F.1).
- ☐ 2 Calcular a fórmula empírica de um composto a partir de sua composição percentual em massa (Exemplo F.3).
- ☐ 3 Determinar a fórmula molecular de um composto a partir de sua fórmula empírica e sua massa molar (Exemplo F.4).

EXERCÍCIOS

F.1 O citral é um componente odorífero do óleo de limão que é usado em perfumes. Ele tem a estrutura molecular dada abaixo. Calcule a composição percentual em massa do citral (cinzento = C, branco = H, vermelho = O).

F.2 O composto responsável pelo odor de almíscar dos cervos é a muscona, que tem a estrutura molecular dada abaixo. Calcule a composição percentual em massa da muscona (cinzento = C, branco = H, vermelho = O).

F.3 Qual é a composição percentual em massa da L-carnitina, $C_7H_{15}NO_3$, um composto utilizado na dieta diária para reduzir a fadiga muscular?

F.4 Qual é a composição percentual em massa da sucralose, $C_{12}H_{19}Cl_3O_8$, um derivado clorado da sacarose (açúcar de mesa) que é muito mais doce e é usado como adoçante artificial?

F.5 Um metal M forma um óxido de fórmula M_2O em que a percentagem em massa do metal é 88,8%. (a) Qual é a massa molar do metal? (b) Escreva o nome do composto.

F.6 Um metal M forma um óxido de fórmula M_2O_3 em que a percentagem em massa do metal é 69,9%. (a) Qual é a identidade do metal? (b) Escreva o nome do composto.

F.7 Determine as fórmulas empíricas a partir das análises seguintes. (a) A composição percentual em massa da criolita, um composto usado na produção de alumínio, é 32,79% de Na, 13,02% de Al e 54,19% de F. (b) Um composto usado para gerar o gás O_2 no laboratório tem como composição percentual em massa: 31,91% de K e 28,93% de Cl, o restante sendo oxigênio. (c) Um fertilizante tem a seguinte composição percentual em massa: 12,2% de N, 5,26% de H, 26,9% de P e 55,6% de O.

F.8 Determine a fórmula empírica de cada um dos seguintes compostos a partir dos dados. (a) Talco (usado na forma de pó) cuja composição em massa é 19,2% de Mg, 29,6% de Si, 42,2% de O e 9,0% de H. (b) Sacarina, um agente adoçante, cuja composição em massa é 45,89% de C, 2,75% de H, 7,65% de N, 26,20% de O e 17,50% de S. (c) Ácido salicílico, que é usado na síntese da aspirina e tem a composição em massa 60,87% de C, 4,38% de H e 34,75% de O.

F.9 Em um experimento, 4,14 g de fósforo foram combinados com cloro para produzir 27,8 g de um composto sólido branco. (a) Qual é a fórmula empírica do composto? (b) Imaginando que as fórmulas empíricas e moleculares do composto são iguais, qual é o seu nome?

F.10 Um químico constatou que 4,69 g de enxofre combinados com flúor produzem 15,81 g de um gás. (a) Qual é a fórmula empírica do gás? (b) Imaginando que as fórmulas empíricas e moleculares do composto são iguais, qual é o seu nome?

F.11 Diazepam, um fármaco usado no tratamento da ansiedade, contém 67,49% de C, 4,60% de H, 12,45% de Cl, 9,84% de N e 5,62% de O. Qual é a fórmula empírica do composto?

F.12 O composto fluoxetina é vendido como Prozac quando combinado com HCl. A composição da fluoxetina é 66,01% de C, 5,87% de H, 18,43% de F, 4,53% de N e 5,17% de O. Qual é a fórmula empírica da fluoxetina?

F.13 O ósmio forma um composto molecular de composição percentual em massa 15,89% de C, 21,18% de O e 62,93% de Os.

(a) Qual é a fórmula empírica do composto? (b) A espectrometria de massas deu para o composto a massa molar 907 g·mol^{-1} para a molécula. Qual é a sua fórmula molecular?

F.14 O paclitaxel, extraído da conífera *Taxus brevifolia*, tem atividade antitumoral para os cânceres de seio e de ovário. É vendido sob o nome comercial Taxol. A análise mostrou que sua composição percentual em massa é 66,11% de C, 6,02% de H e 1,64% de N, o restante sendo oxigênio. Qual é a fórmula molecular do paclitaxel?

F.15 A cafeína, um estimulante do café e do chá, tem massa molar 194,19 g·mol^{-1} e composição percentual em massa igual a 49,48% de C, 5,19% de H, 28,85% de N e 16,48% de O. Qual é a fórmula molecular da cafeína?

F.16 Uma amostra de um composto com odor acre foi extraída do líquido de defesa da jaritataca. A análise de uma amostra de 2,00 mg tem a seguinte composição: 1,09 mg de C, 0,183 mg de H e 0,727mg de S. A massa molar do composto é 88,17 g·mol^{-1}. Qual é a fórmula molecular do composto?

F.17 Em 1978, cientistas extraíram um composto com propriedades antitumorais e antivirais de animais marinhos no Mar do Caribe. Uma amostra de 1,78 mg do composto didemnina-A foi analisada e encontrou-se a seguinte composição: 1,11 mg de C, 0,148 mg de H, 0,159 mg de N e 0,363 mg de O. A massa molar da didemnina-A é 942 g·mol^{-1}. Qual é a fórmula molecular da didemnina-A?

F.18 Uma amostra do fungicida cloranil de massa 1,50 mg tem a seguinte composição: 0,440 mg de C, 0,865 mg de Cl e 0,195 mg de O. A massa molar do cloranil é 245,88 g·mol^{-1}. Qual é a fórmula molecular do cloranil?

F.19 O CO_2 produzido pela combustão de hidrocarbonetos contribui para o aquecimento global. Coloque os seguintes combustíveis na ordem crescente da percentagem em massa do carbono: (a) eteno, C_2H_4; (b) propanol, C_3H_7OH; (c) heptano, C_7H_{16}.

F.20 A dolomita é um carbonato misto de cálcio e magnésio. O carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio se decompõem por aquecimento para dar os óxidos de metal (CaO e MgO) e dióxido de carbono (CO_2). Se 4,84 g de um resíduo de MgO e CaO permanecem quando se aquece 9,66 g de dolomita até a decomposição completa, que percentagem em massa da amostra original era $MgCO_3$?

F.21 Nas estruturas moleculares de bola e palito, abaixo, o cinzento indica carbono; o branco, hidrogênio; o azul, nitrogênio; e o verde, cloro. Escreva as fórmulas moleculares e empíricas de cada estrutura. *Sugestão:* Pode ser mais fácil escrever primeiramente a fórmula molecular.

F.22 Escreva as fórmulas moleculares e empíricas de cada estrutura de bola e palito, abaixo. O cinzento indica carbono; o branco, hidrogênio; o azul, nitrogênio; e o verde, cloro. *Sugestão:* Pode ser mais fácil escrever primeiramente a fórmula molecular.

F.23 Uma mistura de $NaNO_3$ e Na_2SO_4 de massa 5,37 g contém 1,61 g de sódio. Qual é a percentagem em massa de $NaNO_3$ na mistura?

F.24 Uma mistura de KBr e K_2S de massa 8,02 g contém 4,50 g de potássio. Qual é a percentagem em massa de KBr na mistura?

G MISTURAS E SOLUÇÕES

Até agora só encontramos substâncias puras. Os materiais, entretanto, não são feitos, em sua maior parte, nem de elementos puros nem de compostos puros, logo, não são "substâncias", no sentido técnico do termo (Seção A). Eles são misturas de substâncias mais simples. Assim, o ar, o sangue e a água do mar são misturas. Medicamentos, como os xaropes contra a tosse, são misturas de vários ingredientes, ajustados para conseguir um melhor efeito biológico. A mesma coisa pode ser dita em relação aos perfumes.

Os químicos precisam poder especificar *quantitativamente* a composição das misturas. Um químico pode, por exemplo, ter de monitorar um poluente, controlar uma dosagem ou transferir uma quantidade conhecida de um soluto de um recipiente para outro. Nesta seção, vamos examinar as propriedades e os tipos de misturas, além de ver como usar a "concentração molar" de uma substância dissolvida para analisar quantitativamente as soluções.

G.1 Classificação de misturas

Um composto tem composição fixa, porém as misturas podem ter qualquer composição desejada. Existem sempre dois átomos de H para cada átomo de O em uma amostra de água, mas açúcar e areia, por exemplo, podem ser misturados em diferentes proporções. Como os componentes de uma mistura são meramente mesclados, eles retêm suas propriedades químicas na mistura. Por outro lado, um composto tem propriedades químicas que diferem

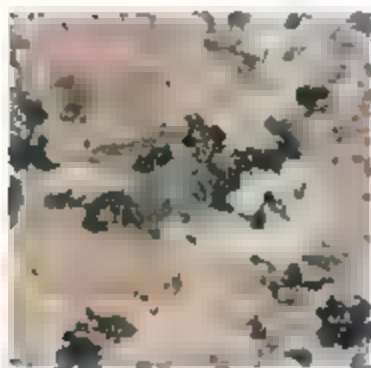



FIGURA G.1 Esta peça de granito é uma mistura heterogênea de várias substâncias.

TABELA G.1 Diferenças entre misturas e compostos

Mistura	Composto
Os componentes podem ser separados por técnicas físicas	Os componentes não podem ser separados por técnicas físicas
A composição é variável	A composição é fixa
As propriedades estão relacionadas com as de seus componentes	As propriedades não estão relacionadas com as de seus componentes

das de seus componentes. A formação de uma mistura é uma mudança física, enquanto a formação de um composto exige uma mudança química. A Tabela G.1 resume as diferenças entre misturas e compostos.

Em algumas misturas, as partículas que as compõem são tão grandes que é possível reconhecê-las com a ajuda de um microscópio óptico ou mesmo a olho nu (Fig. G.1). Essas colchas de retalhos de diferentes substâncias são chamadas de **misturas heterogêneas**. Muitas das rochas que formam a paisagem são misturas heterogêneas de cristais de minerais diferentes. O leite, que parece uma substância pura, é na verdade uma mistura heterogênea. Se usarmos um microscópio, poderemos ver os glóbulos da gordura do leite flutuando em um líquido que é principalmente água. O corpo humano é uma mistura heterogênea de milhares de compostos.

Em algumas misturas, as moléculas ou íons componentes estão tão bem dispersos que a composição é a mesma em toda a amostra, independentemente do seu tamanho. Essas misturas são chamadas de **misturas homogêneas** (Fig. G.2). O melado, por exemplo, é uma mistura homogênea de açúcar e água. As moléculas de açúcar estão tão bem misturadas com a água que não podem ser identificadas regiões ou partículas separadas. Mesmo com a ajuda de um microscópio, não é possível distinguir uma substância pura de uma mistura homogênea.

FIGURA G.2 Três exemplos de misturas homogêneas. (a) O ar é uma mistura homogênea de vários gases, incluindo nitrogênio, oxigênio e argônio, mostrados aqui. (b) O sal de cozinha dissolvido em água contém íons sódio e íons cloreto entre moléculas de água. (c) Muitas ligas são misturas homogêneas sólidas de dois ou mais metais. As expansões mostram que a mistura é uniforme em nível molecular.

As misturas homogêneas são também chamadas de **soluções**. Muitos dos materiais à nossa volta são soluções. O guaraná é uma solução formada principalmente por água, além de açúcar, extratos de planta e vários aditivos. A água do mar filtrada é uma solução de sal (cloreto de sódio) e muitas outras substâncias em água. Embora uma solução pareça ter composição uniforme, seus componentes retêm suas identidades. A formação de uma solução é um processo físico, não um processo químico.

Quando usamos o termo *dissolver*, estamos nos referindo ao processo de produzir uma solução. O componente da solução que está em maior quantidade (água, nestes exemplos) é, em geral, chamado de **solvente**. As substâncias dissolvidas são chamadas de **solutos** (Fig. G.3). Entretanto, se quisermos destacar o papel de uma das substâncias em relação às outras, dizemos "dissolvidas em", o que permite identificar esta última substância como o solvente. Assim, no melaço o açúcar está presente em quantidade muito superior à da água, mas esta é considerada o solvente. Normalmente, o solvente determina o estado físico da solução (se sólido, líquido ou gás).

FIGURA G.3 As soluções são misturas homogêneas em que uma substância, o solvente (aqui, a água), normalmente está em grande excesso. Uma substância dissolvida é chamada de soluto. A expansão mostra apenas as partículas de soluto.

Ocorre cristalização quando o soluto se separa lentamente da solução na forma de cristais, eventualmente por evaporação do solvente. Isso acontece, por exemplo, com os cristais de sal que se formam quando a água evapora nas salinas brasileiras. Na **precipitação**, o soluto se separa tão rapidamente da solução, que não há tempo para que se formem cristais simples. Em vez disso, o soluto forma um pó fino a que chamamos de **precipitado**. A precipitação é, muitas vezes, quase instantânea (Fig. G.4).

As bebidas e a água do mar são exemplos das vulgarmente chamadas **soluções aquosas**, soluções em que o solvente é a água. As soluções em água são muito comuns no nosso dia a dia e na rotina dos laboratórios e, por isso, a maior parte das soluções mencionadas neste texto é em água. **Soluções não aquosas** são soluções em que o solvente não é água. Embora sejam menos comuns do que as soluções em água, elas têm importantes aplicações. Na "lavagem a seco", a gordura e a sujeira depositadas sobre os tecidos são dissolvidas em tetracloro-eteno, C_2Cl_4, um composto de carbono e cloro. Existem, também, **soluções sólidas**, nas quais o solvente é um sólido. Um exemplo é o bronze, que é uma solução de cobre em zinco. A atmosfera poderia ser considerada uma solução gasosa gigantesca de gases, onde o componente predominante é o nitrogênio, mas normalmente é referida como uma mistura gasosa.

FIGURA G.4 Ocorre precipitação quando uma substância insolúvel se forma. Aqui, iodeto de chumbo(II), PbI_2, que é um sólido insolúvel amarelo, precipita quando misturamos soluções de nitrato de chumbo(II), $Pb(NO_3)_2$, e iodeto de potássio, KI.

As misturas retêm as propriedades de seus constituintes e nisso elas diferem dos compostos, conforme resumido na Tabela G.1. As misturas são classificadas como homogêneas ou heterogêneas. As soluções são misturas homogêneas de duas ou mais substâncias e podem ser sólidas, líquidas ou gasosas.

G.2 Técnicas de separação

Os produtos naturais, como as enzimas e as vitaminas, são quase sempre extraídos de misturas. Para analisar a composição de qualquer amostra que é supostamente uma mistura, é preciso separar seus componentes por métodos físicos e identificar cada substância presente (Fig. G.5). As técnicas físicas comuns de separação são a decantação, a filtração, a cromatografia e a destilação.

A **decantação** aproveita a diferença de densidades. Um líquido que flutua sobre outro líquido ou está acima de um sólido pode ser decantado. A **filtração** é usada para separar substâncias quando existem diferenças de solubilidade (a capacidade de se dissolver em um dado solvente). Agita-se a amostra com o solvente que, então, passa por uma malha fina, o filtro. Os componentes da mistura que são solúveis se dissolvem no líquido e passam pelo filtro, mas os componentes insolúveis ficam retidos. A técnica pode ser usada para separar açúcar de areia, porque o açúcar é solúvel em água e a areia, não. A filtração costuma ser a primeira etapa do tratamento da água de uso doméstico. Uma técnica relacionada, que é uma das técnicas mais sensíveis de separação de misturas, é a **cromatografia**, que usa a capacidade diferente das substâncias de se **adsorver**, ou grudar-se, nas superfícies (Fig. G.6). A cromatografia será discutida mais detalhadamente na Técnica Principal 5, após o Capítulo 8.

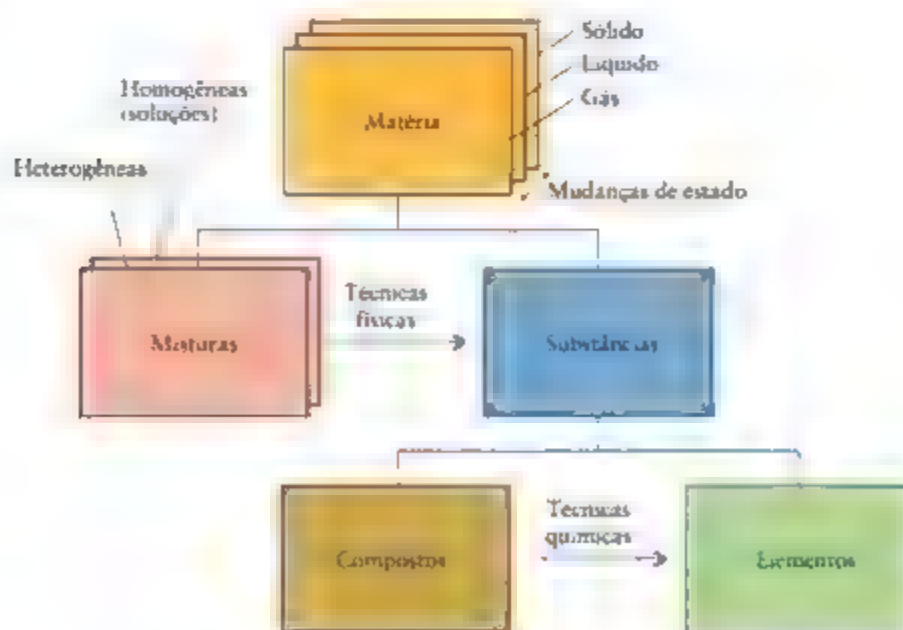



FIGURA G.5 A hierarquia dos materiais: a matéria, seja sólida, líquida ou gasosa, é feita de misturas ou de substâncias. As substâncias são feitas de compostos ou de elementos. Técnicas físicas são usadas para separar as misturas em substâncias puras. Técnicas químicas são usadas para separar compostos em seus elementos.

FIGURA G.6 Na cromatografia em papel, os componentes de uma mistura são separados ao serem arrastados pelo solvente ao longo do papel – o suporte. Mostramos aqui uma forma primitiva dessa técnica. À esquerda, está um papel de filtro seco ao qual se adicionou uma gota de corante verde usado em alimentos. O solvente foi então aplicado no centro do papel de filtro. Os corantes azul e amarelo, que foram combinados para formar a cor verde, começam a se separar. Deixamos secar o papel de filtro, à direita, após o solvente ter atingido as bordas, carregando os dois componentes do corante até distâncias diferentes. O suporte seco que mostra os componentes da mistura separados é denominado cromatograma.

A **destilação** usa as diferenças de pontos de ebulição para separar as misturas. Na destilação, os componentes de uma mistura vaporizam-se em temperaturas diferentes e condensam-se em um tubo resfriado chamado de *condensador* (Fig. G.7). A técnica pode ser usada para remover água (que ferve em 100°C) do sal comum (cloreto de sódio), que só se funde em 801°C. O sal, portanto, permanece sólido quando a água evapora.

A separação de misturas aproveita as diferenças de propriedades físicas dos componentes. As técnicas baseadas nas diferenças físicas incluem a decantação, a filtração, a cromatografia e a destilação.

O primeiro equipamento de destilação, montado no século I d.C., é atribuído a Maria, a Judia, uma alquimista que viveu no Oriente Médio.

G.3 Concentração

Vimos, na Seção F, que a composição de um composto pode ser expressa em termos da percentagem em massa de cada elemento. De modo análogo, podemos expressar a composição de uma mistura como a percentagem em massa de cada componente, isto é, a massa de cada componente em um total de 100 g da mistura. Assim, por exemplo, se tivermos de dissolver 15 g de NaCl em 60. g de água, a massa total da mistura é 75 g e a percentagem de NaCl na solução é (15 g/75 g) × 100% = 20.% de NaCl. Se tomarmos uma amostra que contém 30. g daquela solução, ela terá a mesma composição, 20.% de NaCl em massa e conterá 6,0 g de NaCl.

O nome formal da molaridade é "quantidade de concentração de substância".

Com frequência, é importante em química saber a quantidade de soluto em um dado volume de solução. A **concentração molar**, c, de um soluto em uma solução, muito usada, é chamada comumente de "molaridade" do soluto, e é a quantidade de moléculas do soluto ou de fórmulas unitárias (em mols) presente em um dado volume da solução (em litros).

$$\text{Molaridade} = \frac{\text{quantidade de soluto (em mols)}}{\text{volume da solução (em litros)}} \quad \text{ou} \quad c = \frac{n}{V} \tag{1}$$

As unidades de molaridade são mols por litro ($mol \cdot L^{-1}$), normalmente representado por

$1\ M = 1\ mol \cdot L^{-1}$

O símbolo M é lido como "molar". Note que 1 $mol \cdot L^{-1}$ é o mesmo que 1 $mmol \cdot mL^{-1}$. Os químicos que trabalham com concentrações muito baixas de solutos também utilizam milimols por litro ($mmol \cdot L^{-1}$) e micromols por litro ($\mu mol \cdot L^{-1}$).

FIGURA G.7 A técnica de destilação é usada para separar um líquido de baixo ponto de ebulição de um sólido dissolvido ou de um líquido com ponto de ebulição muito mais alto. Quando a solução é aquecida, o líquido de baixo ponto de ebulição ferve, se condensa no tubo resfriado com água (o condensador) e é coletado como o destilado.

EXEMPLO G.1

Cálculo da molaridade de uma solução

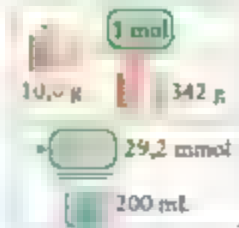
Suponha que dissolvemos 10,0 g de açúcar de cana em água até completar 200. mL de solução, o que poderíamos ter feito (com menos precisão) se quiséssemos preparar uma limonada. O açúcar da cana é a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), que tem massa molar 342 $g \cdot mol^{-1}$. Qual é a molaridade da sacarose na solução?

Antecipe A massa da amostra de açúcar é somente cerca de 3% da massa de um mol de açúcar, portanto, embora estejamos preparando somente 0,200 L da solução, devemos esperar uma concentração pequena.

PLANEJE A definição de concentração molar (molaridade) é $c = n/V$. Precisamos converter inicialmente a massa de soluto em quantidade de mols (usando $n = m/M$) e então substituir essa quantidade na expressão de c.

RESOLVA

De $c = n/V$ e $n = m/M$,

$$c = \frac{\overbrace{(10{,}0\text{ g})/(342\text{ g·mol}^{-1})}^{n=m/M}}{\underbrace{0{,}200\text{ L}}_{V}} = \frac{10{,}0\text{ g}}{(342\text{ g·mol}^{-1}) \times (0{,}200\text{ L})} = 0{,}146\text{ mol·L}^{-1}$$

Avalie A concentração molar encontrada, 0,146 M de $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$, é pequena, como esperado.

Uma nota em boa prática: Note que estamos nos referindo à molaridade do soluto, não à molaridade da solução.

Teste G.1A Se, em vez de dissolver 10 g, tivéssemos de dissolver 20,0 g de cana de açúcar no mesmo volume de solução, qual seria a molaridade do açúcar?

[***Resposta:*** 0,292 M de $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$]

Teste G.1B Qual é a molaridade do sulfato de sódio em uma solução preparada pela dissolução de 15,5 g em água até completar 350. mL de solução?

Como a molaridade é definida em termos do *volume da solução*, não do volume do solvente usado para preparar a solução, o volume deve ser medido depois que os solutos forem adicionados. O modo mais comum de preparar uma solução de uma dada molaridade é transferir uma massa conhecida do sólido para um **balão volumétrico**, um frasco calibrado para conter um dado volume, acrescentar um pouco de água para dissolvê-lo, encher o balão com água até a marca e, então, agitar o balão invertendo o frasco repetidamente (Fig. G.8).

Para usar a molaridade de uma solução e calcular a quantidade de soluto em um dado volume de solução, nós usamos a Eq. 1 rearranjada na forma

$$\overset{\text{mol}}{n} = \overset{\text{mol·L}^{-1}}{c} \times \overset{\text{L}}{V} \qquad (2)$$

em que c é a molaridade, V é o volume e n é a quantidade. Como podemos converter mols em massa usando a massa molar do soluto, podemos usar essa fórmula também para calcular a massa do soluto presente na solução e, então, estimar a massa de soluto necessária para preparar uma solução de uma concentração conhecida.

EXEMPLO G.2

Determinação da massa de soluto necessária para atingir uma dada concentração

Suponha que nos pediram para preparar 250. mL de uma solução aproximadamente 0,0380 M de $CuSO_4(aq)$ a partir de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Que massa do sólido precisaremos usar?

PLANEJE Encontre a quantidade necessária de soluto a partir da relação $n = cV$ e converta mols de soluto em gramas usando $m = nM$.

RESOLVA Precisamos conhecer primeiramente a quantidade necessária de $CuSO_4$ a ser usada para preparar 250. mL (0,250 L) da solução:

De $n = cV$,

$$n(CuSO_4) = (0{,}0380\text{ mol·L}^{-1}) \times (0{,}250\text{ L})$$
$$= 0{,}0380 \times 0{,}250\text{ mol} = 0{,}009\,50\text{ mol}$$

Continua →

FIGURA G.8 Etapas da preparação de uma solução de molaridade conhecida. Uma massa conhecida do soluto é colocada em um balão volumétrico (acima). Adiciona-se um pouco de água (ao centro) para dissolver o soluto. Por fim, adiciona-se água até a marca (abaixo). A parte inferior do menisco da solução (a parte curva da superfície do líquido) deve estar no nível da marca.

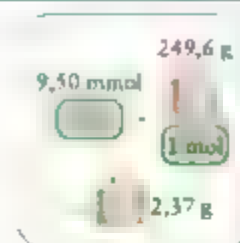
EXEMPLO G.2 Continuação

Como 1 mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ contém 1 mol de $CuSO_4$, a quantidade de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ que temos de fornecer é a mesma quantidade de $CuSO_4$ necessária para preparar a solução. Isto é,

$$n(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n(CuSO_4) = 0{,}009\ 50\ \text{mol}$$

Como a massa molar do sulfato de cobre(II) penta-hidratado é 249,6 g·mol⁻¹, podemos calcular a massa necessária do composto penta-hidratado:

De $m = nM$,

$$m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = (0{,}009\ 50\ \text{mol}) \times (249{,}6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$
$$= 2{,}37\ \text{g}$$

Concluímos que devemos medir cerca de 2,37 g de sulfato de cobre(II) penta hidratado. Na prática, poderíamos ter exagerado um pouco e medir 2,403 g. Neste caso, a molaridade teria sido 0,0385 M de $CuSO_4(aq)$.

Teste G.2A Calcule a massa de glicose necessária para preparar 150. mL de uma solução 0,442 M de $C_6H_{12}O_6(aq)$.

[*Resposta:* 11,9 g]

Teste G.2B Calcule a massa de ácido oxálico necessária para preparar 50,00 mL de uma solução 0,125 M de $C_2H_2O_4(aq)$.

A molaridade também é usada para calcular o volume de solução, V, que contém uma determinada quantidade de soluto. Para esse tipo de cálculo, nós rearranjamos a Eq. 1 para

(3)

e, então, substituímos os dados.

EXEMPLO G.3

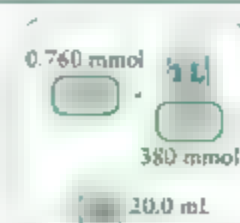
Cálculo do volume de uma solução que contém uma dada quantidade de soluto

Suponha que queremos preparar uma solução que contém 0,760 mmol de CH_3COOH, ácido acético, um ácido encontrado no vinagre e muito usado em laboratórios, e dispomos de uma solução 0,0380 M de $CH_3COOH(aq)$. Que volume dessa solução teríamos de usar?

PLANEJE Notando que $c = n/V$ pode ser rearranjada para $V = n/c$, podemos encontrar o volume dividindo a quantidade de soluto por sua molaridade, como na Eq. 3. É melhor converter primeiro as unidades de quantidade de milimol (mmol) para mol (mol).

RESOLVA

De $V = n/c$,

$$V = \frac{0{,}760 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{0{,}0380\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0{,}0200\ \text{L}$$

Devemos, então, transferir 20,0 mL da solução de ácido acético para um frasco, com o auxílio de uma bureta ou uma pipeta (Fig. G.9). O frasco conterá 0,760 mmol de CH_3COOH.

Teste G.3A Que volume de uma solução $1{,}25 \times 10^{-3}$ M de $C_6H_{12}O_6(aq)$ contém 1,44 μmol de moléculas de glicose?

[*Resposta:* 1,15 mL]

Teste G.3B Que volume de uma solução 0,358 M de HCl(aq) contém 2,55 mmol de HCl?

FIGURA G.9 As buretas são calibradas para que o volume liberado possa ser medido.

A molaridade (concentração molar) de um soluto em uma solução é o número de mols do soluto dividido pelo volume da solução em litros.

G.4 Diluição

Uma prática comum em química para economizar espaço é armazenar uma solução na forma concentrada chamada de **solução estoque** e, então, quando necessário, **diluí-la**, isto é, reduzir a concentração até a desejada. Os químicos usam soluções e técnicas como a diluição sempre que eles precisam ter um controle muito preciso sobre as quantidades das substâncias que estão manuseando, mesmo quando elas são muito pequenas. Por exemplo, pipetar 25,0 mL de uma solução $1,50 \times 10^{-3}$ M de NaOH(aq) corresponde a transferir 37,5 μmol de NaOH, isto é, somente 1,50 mg do composto. Uma massa tão pequena seria muito difícil de medir acuradamente.

Para diluir uma solução estoque até a concentração desejada, primeiro usamos uma pipeta para transferir o volume apropriado da solução para um balão volumétrico. Então, adicionamos solvente suficiente para levar o volume da solução até o valor final. A Caixa de Ferramentas G.1 mostra como calcular o volume inicial correto da solução estoque.

CAIXA DE FERRAMENTAS G.1 Como calcular o volume de uma solução estoque necessária para uma determinada diluição

BASE CONCEITUAL

Este procedimento baseia-se em uma ideia simples: a adição de solvente a um dado volume de solução não altera o número de mols do soluto (Fig. G.10). Após a diluição, a mesma quantidade de soluto ocupa um volume maior de solução.

PROCEDIMENTO

O procedimento envolve duas etapas:

Etapa 1 Calcule a quantidade de soluto, n, na solução diluída final, de volume V_{final}. (Esta é a quantidade de soluto que deve ser transferida para o balão volumétrico.)

$$n = c_{final}V_{final}$$

Etapa 2 Calcule o volume da solução estoque inicial, $V_{inicial}$, de molaridade $c_{inicial}$ que contém essa quantidade de soluto. Este é o volume de solução estoque que contém a quantidade de soluto calculada na etapa 1.)

$$V_{inicial} = \frac{n}{c_{inicial}} \qquad (4a)^*$$

O procedimento está ilustrado no Exemplo G.4.

Como a quantidade de soluto, n, é a mesma nas duas expressões, podemos combiná-las em

$$V_{inicial} = \frac{c_{final}V_{final}}{c_{inicial}}$$

ou na forma rearranjada, mais fácil de lembrar

$$c_{inicial}V_{inicial} = c_{final}V_{final} \qquad (4b)^*$$

Na Equação 4b, a quantidade de soluto na solução final (o produto à direita) é igual à da solução inicial (o produto, à esquerda), $n_{final} = n_{inicial}$.

EXEMPLO G.4 Cálculo do volume da solução estoque a diluir

Precisamos preparar 250. mL de uma solução $1,25 \times 10^{-3}$ M de NaOH(aq) e usaremos uma solução estoque de concentração 0,0380 M de NaOH(aq). Que volume da solução estoque será necessário?

Antecipe Como a solução estoque é cerca de 30 vezes mais concentrada do que a solução diluída, devemos esperar ter de usar cerca de 1/30 de 250. mL, isto é, um pouco mais de 8 mL.

PLANEJE Vamos agir segundo a Caixa de Ferramentas G.1.

RESOLVA

Etapa 1 De $n = c_{final}V_{final}$

$$n = (1,25 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0,250\ \text{L})$$
$$= 1,25 \times 10^{-3} \times 0,250\ \text{mol}$$

Continua →

Antes da diluição

Depois da diluição

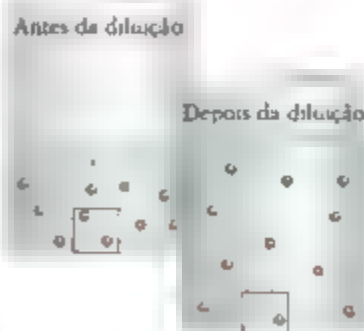



FIGURA G.10 Quando uma solução é diluída, o mesmo número de moléculas do soluto ocupa um volume maior. Assim, o mesmo volume (como representado pelo quadrado) contém menos moléculas na solução diluída do que na solução concentrada.

Etapa 2 De $V_{inicial} = n/c_{inicial}$

$$V_{inicial} = \frac{(1,25 \times 10^{-2} \times 0,250)\ mol}{0,0380\ mol \cdot L^{-1}} = 8,22 \times 10^{-3}\ L$$

1000 mL
0,312 mmol
38,0 mmol
8,22 mL

Avalie O volume de solução estoque necessário é igual a 8,22 mL, próximo do valor esperado. Este volume deve ser medido em um balão volumétrico de 250. mL (com o auxílio de uma bureta) com adição de água até a marca (Fig. G.11).

Uma nota em boa prática Observe que para reduzir os erros de arredondamento, nós fizemos todos os cálculos em uma só etapa. Entretanto, para guiá-lo durante os cálculos, daremos nos exemplos, com frequência, os resultados numéricos intermediários.

Teste G.4A Calcule o volume de 0,0155 M de HCl(aq) que deve ser usado para preparar 100. mL de uma solução de $5,23 \times 10^{-4}$ M de HCl(aq).

[*Resposta:* 3,37 mL]

Teste G.4B Calcule o volume de uma solução 0,152 M de $C_6H_{12}O_6$(aq) que deve ser usado para preparar 25,00 mL de uma solução 1,59 × 10[illegible] M de $C_6H_{12}O_6$(aq).

Quando um volume pequeno de uma solução é diluído até um volume maior, o número total de mols de soluto na solução não muda, mas a concentração do soluto diminui.

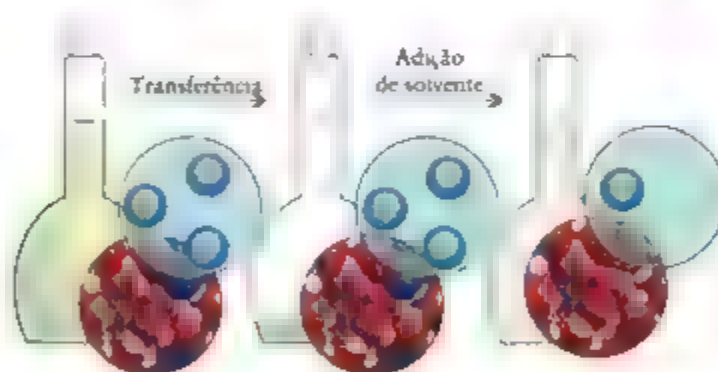



FIGURA G.11 Etapas envolvidas na diluição. Uma pequena amostra da solução original é transferida para um balão volumétrico e, então, o solvente é adicionado até atingir a marca.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Distinguir misturas homogêneas e heterogêneas e descrever métodos de separação (Seções G.1 e G.2).

❑ 2 Calcular a molaridade de um soluto em uma solução, o volume da solução e a massa do soluto, dadas as outras duas quantidades (Exemplos G.1 a G.3).

❑ 3 Determinar o volume de solução estoque necessário para preparar uma solução diluída de dada molaridade (Caixa de Ferramentas G.1 e Exemplo G.4).

EXERCÍCIOS

G.1 Diga se cada uma das declarações seguintes é verdadeira ou falsa. Se falsa, diga o que está errado: (a) Os componentes de um composto podem ser separados uns dos outros por métodos físicos. (b) A composição de uma solução pode variar. (c) As propriedades de um composto são idênticas às dos elementos que o compõem.

G.2 Diga se cada uma das declarações seguintes é verdadeira ou falsa. Se falsa, diga o que está errado: (a) Em uma solução não aquosa o solvente é água. (b) A decantação aproveita a diferença de pontos de ebulição para separar os componentes de uma mistura. (c) Na cromatografia, os componentes são separados segundo sua capacidade de absorção em uma superfície.

G.3 Identifique as misturas seguintes como homogêneas ou heterogêneas e sugira uma técnica para separar seus componentes: (a) óleo e vinagre; (b) gia e sal de cozinha, (c) água salgada.

G.4 Identifique as misturas seguintes como homogêneas ou heterogêneas e sugira uma técnica para separar seus componentes: (a) limonada; (b) óleo de salada e vinagre; (c) sal e pimenta em pó.

G.5 Você precisa preparar 510. g de uma solução contendo 5,45% de KNO_3 em massa em água. Descreva o processo e diga que massa de cada componente você usará.

G.6 Você precisa preparar uma amostra que contém 0,872 g de $CuSO_4$ a partir de uma solução 6,75% de $CuSO_4$ em massa. Que massa de solução você precisará usar?

G.7 Um químico que estuda as propriedades de emulsões fotográficas precisa preparar 500,0 mL de 0,179 M de $AgNO_3$(aq). Que massa de nitrato de prata precisa ser colocada em um balão volumétrico de 500,0 mL, dissolvida e diluída com água até a marca?

G.8 (a) Um químico preparou uma solução dissolvendo 3,750 g de $NaNO_3$ em água suficiente para preparar 500,0 mL de solução. Que concentração molar do nitrato de sódio deveria ser escrita no rótulo? (b) Se o químico cometer um engano e usar um balão volumétrico de 250,0 mL em vez do balão de 500,0 mL da parte (a), que concentração molar de nitrato de sódio ele efetivamente prepara?

G.9 Um estudante preparou uma solução de carbonato de sódio colocando 2,111 g de sólido em um balão volumétrico de 250,0 mL e adicionando água até a marca. Parte da solução foi transferida para uma bureta. Que volume de solução o estudante deveria transferir a um segundo balão para obter (a) 2,15 mmol de Na^+; (b) 4,98 mmol de CO_3^{2-}; (c) 50,0 mg de Na_2CO_3?

G.10 Um estudante, que estava investigando as propriedades de soluções que contêm íons carbonato, preparou uma solução contendo 8,124 g de Na_2CO_3 em um balão volumétrico de 250,0 mL. Parte da solução foi transferida para uma bureta. Que volume de solução deveria ser liberado da bureta para obter (a) 5,124 mmol de Na_2CO_3; (b) 8,726 mmol de Na^+?

G.11 Explique como você prepararia uma solução 0,010 M de $KMnO_4$(aq) a partir de (a) $KMnO_4$ sólido; (b) 0,050 M de $KMnO_4$(aq).

G.12 (a) Uma amostra de 12,56 mL de uma solução 1,345 M de K_2SO_4(aq) é diluída até 250,0 mL. Qual é a concentração molar de K_2SO_4 na solução diluída? (b) Uma amostra de 25,00 mL de uma solução 0,366 M de HCl(aq) é retirada de uma garrafa de reagente com uma pipeta. A amostra é transferida para um balão volumétrico de 125,00 mL e diluída com água até a marca. Qual é a concentração molar da solução de ácido clorídrico diluída?

G.13 (a) Que volume de uma solução 0,778 M de Na_2CO_3(aq) deveria ser diluído até 150,0 mL com água para reduzir sua concentração a 0,0234 M de Na_2CO_3(aq)? (b) Um experimento necessita de 60,0 mL de 0,50 M de NaOH(aq). O técnico do laboratório só encontrou um frasco contendo uma solução 2,5 M de NaOH(aq). Como fazer para preparar a solução 0,50 M de NaOH(aq)?

G.14 Um químico dissolveu 0,033 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ em água e diluiu a solução até a marca em um balão volumétrico de 250,0 mL. Uma amostra de 2,00 mL dessa solução foi transferida para outro balão volumétrico de 250,0 mL e diluída. (a) Qual é a molaridade do $CuSO_4$ na solução final? (b) Para preparar a solução final de 250,0 mL diretamente, que massa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ seria necessário medir?

G.15 (a) Determine a massa de sulfato de cobre(II) anidro que deve ser usada na preparação de 250 mL de uma solução 0,20 M de $CuSO_4$(aq). (b) Determine a massa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ que tem de ser usada para preparar 250 mL de uma solução 0,20 M de $CuSO_4$(aq).

G.16 Uma solução de amônia adquirida para um almoxarifado tem a molaridade de 15,0 mol·L^{-1}. (a) Determine o volume da solução 15,0 M de NH_3(aq) que deve ser diluído até 500. mL para preparar uma solução 1,25 M de NH_3(aq). (b) Um experimento tem de usar 0,32 M de NH_3(aq). O técnico do almoxarifado estima que serão necessários 12,0 L da base. Que volume de solução 15,0 M de NH_3(aq) deve ser usado na preparação?

G.17 Uma solução foi preparada pela dissolução de 0,500 g de KCl, 0,500 g de K_2S e 0,500 g de K_3PO_4 em 500. mL de água. Qual é a concentração da solução final de (a) íons potássio; (b) íons sulfeto?

G.18 Para preparar uma solução muito diluída, é aconselhável executar uma série de diluições a partir de uma solução preparada de um reagente, em vez de pesar uma massa muito pequena ou medir um volume muito pequeno da solução estoque. Uma solução foi preparada por transferência de 0,661 g de $K_2Cr_2O_7$ para um balão volumétrico de 250,0 mL e diluição com água até a marca. Uma amostra de 1,000 mL dessa solução foi transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e diluída novamente com água até a marca. Depois, 10,0 mL dessa última solução foram transferidos para um balão de 250,0 mL e diluídos com água até a marca. (a) Qual é a concentração de $K_2Cr_2O_7$ na solução final? (b) Qual é a massa de $K_2Cr_2O_7$ na solução final? (A resposta desta última questão dá a quantidade que deveria ter sido medida se a solução final tivesse sido preparada diretamente.)

G.19 Que massa (em gramas) do soluto anidro é necessária para preparar: (a) 1,00 L de uma solução 0,125 M de K_2SO_4(aq); (b) 375 mL de uma solução 0,015 M de NaF(aq); (c) 500. mL de uma solução 0,35 M de $C_{12}H_{22}O_{11}$ (aq).

G.20 Descreva a preparação de cada uma das seguintes soluções, começando com o soluto anidro e água. Use o balão volumétrico indicado: (a) 75,0 mL de uma solução 5,0 M de NaOH(aq); (b) 5,0 L de uma solução 0,21 M de $BaCl_2$(aq); (c) 300. mL de uma solução 0,0340 M de $AgNO_3$(aq).

G.21 Em medicina, às vezes é necessário preparar soluções com uma dada concentração de um determinado íon. Um técnico de laboratório preparou 100,0 mL de uma solução que contém 0,50 g de NaCl e 0,30 g de KCl, bem como glicose e outros açúcares. Qual é a concentração de íons cloreto na solução?

G.22 Quando uma amostra de 1,850 g de minério de ferro é tratada com 50,0 mL de ácido clorídrico, o ferro se dissolve no ácido para formar uma solução de $FeCl_3$. A solução de $FeCl_3$ foi diluída até 100,0 mL e a concentração de íons Fe^{3+}, determinada por espectrometria, foi 0,103 mol·L^{-1}. Qual é a percentagem em massa do ferro no minério?

G.23 Os adeptos do ramo da medicina alternativa conhecida como homeopatia afirmam que soluções muito diluídas de certas substâncias têm efeito terapêutico. Isso é plausível? Para explorar essa questão, suponha que você preparou uma solução supostamente ativa, X, com molaridade de 0,10 mol·L^{-1}. Dilua 10. mL dessa solução dobrando o volume, dobrando novamente, e assim por diante, 90 vezes. Quantas moléculas de X estarão presentes em 10. mL da solução final? Comente os possíveis efeitos terapêuticos da solução.

G.24 Volte ao Exercício G.23. Quantas diluições sucessivas, por dez vezes, da solução original seriam necessárias para que restasse uma molécula de X em 10. mL de solução?

G.25 O ácido clorídrico concentrado contém 37,50% de HCl em massa e tem densidade 1,205 g·cm^{-3}. Que volume (em mililitros) de ácido clorídrico concentrado deve ser usado para preparar 10,0 L de uma solução 0,7436 M de HCl(aq)?

G.26 Você precisa de 500. mL de uma solução 0,10 M de $AgNO_3$(aq). Você dispõe de 100. mL de uma solução 0,30 M de $AgNO_3$(aq) e 1,00 L de uma solução 0,050 M de $AgNO_3$(aq).

além de muita água destilada. Descreva como você prepararia a solução desejada e que volume de cada solução você usaria.

G.27 A concentração de metais tóxicos no ambiente é medida frequentemente em partes por milhão (ppm) ou até mesmo partes por bilhão (ppb). Uma solução em que a concentração do soluto é de 3 ppb em massa tem 3 g do soluto por cada bilhão de gramas (1000 t) de solução. A Organização Internacional da Saúde aceita como padrão para o chumbo na água potável a concentração de 10 ppb. Você tem de analisar a concentração de chumbo em um reservatório mas seu equipamento só detecta o chumbo em concentrações de até 1×10^{-8} mol·L^{-1}. Seu equipamento é satisfatório? Você pode tomar a densidade da solução nessas concentrações como sendo igual a 1,00 g·cm^{-3}. Explique seu raciocínio

G.28 Voltemos ao exercício G.27. Em 1992, a água potável em Chicago atingiu a concentração de cerca de 10 ppb. Se você vivesse lá e tomasse 2 L de água em casa por dia, qual seria a massa total de chumbo que você teria ingerido em um ano?

H EQUAÇÕES QUÍMICAS

O crescimento de uma criança, a produção de polímeros a partir do petróleo e a digestão da comida são o resultado de **reações químicas**, processos nos quais uma ou mais substâncias se convertem em outras substâncias. Este tipo de processo é uma mudança química. Os materiais iniciais são chamados de **reagentes**. As substâncias formadas são chamadas de **produtos**. Os produtos químicos mantidos no laboratório também são chamados de **reagentes**.

Veremos, nesta seção, um certo número de aspectos muito importantes de uma reação química. Veremos, por exemplo, como expressar o resultado de uma reação química em termos de símbolos: este procedimento é uma parte absolutamente fundamental da linguagem da química e você irá encontrá-lo em todos os estágios de seus estudos. Os químicos também identificaram algumas tendências que podem ser usadas para classificar os diferentes tipos de reações químicas. Uma vez identificadas essas tendências, o assunto fica mais sistemático e muito mais fácil de aprender.

H.1 Representação das reações químicas

Uma reação química é representada por uma flecha:

Reagentes ⟶ produtos

O sódio, por exemplo, é um metal mole e brilhante, que reage vigorosamente com água. Quando uma pequena quantidade do metal sódio é colocada em um recipiente com água, ocorre uma reação violenta, com formação rápida de gás hidrogênio e hidróxido de sódio que permanece em solução (Fig. H.1). Poderíamos descrever essa reação em palavras:

Sódio + água ⟶ hidróxido de sódio + hidrogênio

Podemos resumir essa declaração usando fórmulas químicas.

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

FIGURA H.1 Quando uma quantidade pequena de sódio é colocada na água, ocorre uma reação vigorosa. Formam-se o gás hidrogênio e hidróxido de sódio, e o calor liberado é suficientemente grande para fundir o sódio, transformando-o em uma esfera. A cor rósea é decorrente da presença de um corante que muda de cor na presença de hidróxido de sódio. A equação química (balanceada) mostra que dois átomos de sódio dão origem a dois íons sódio e que duas moléculas de água dão origem a uma molécula de hidrogênio (que escapa como gás) e dois íons hidróxido. Existe um rearranjo dos parceiros, sem criação ou destruição de átomos. As moléculas de água que não reagiram não foram incluídas na expansão, à direita.

Esse tipo de expressão é chamado de **equação simplificada**, porque mostra o essencial da reação (as identidades dos reagentes e dos produtos) em termos de fórmulas químicas. Uma equação simplificada é um resumo *qualitativo* de uma reação química.

Para resumir as reações *quantitativamente*, é preciso reconhecer que os átomos não são criados nem destruídos em uma reação química: eles simplesmente mudam de parceiros. A principal evidência para essa conclusão é que não há mudança na massa total quando uma reação ocorre em um recipiente selado. A observação de que a massa total é constante durante uma reação química é chamada de **lei de conservação das massas**. Como os átomos não são criados nem destruídos, os químicos olham cada símbolo químico dos elementos como representando um átomo do elemento. Subscritos em uma fórmula dizem quantos átomos daquele elemento estão presentes em uma molécula ou em uma fórmula unitária (Seção C). As fórmulas são, então, multiplicadas por fatores para mostrar que existe o mesmo número de átomos de cada elemento nos dois lados da flecha. Diz-se que a expressão resultante está **balanceada**, e ela é chamada de **equação química**. Assim, existem dois átomos de H no lado esquerdo da equação simplificada anterior, porém três átomos de H no lado direito. Por isso, a expressão é reescrita como

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$

Agora, existem quatro átomos de H, dois átomos de Na e 2 átomos de O em cada lado da equação, de acordo, portanto, com a lei de conservação das massas. Os números que multiplicam *todas* as fórmulas químicas de uma equação química (por exemplo, o 2 que multiplica H_2O) são chamados de **coeficientes estequiométricos** da substância. Um coeficiente 1 (como no caso de H_2) não é escrito explicitamente.

O nome *estequiométrico* deriva das palavras gregas para "elemento" e "medida".

Uma equação química típica também mostra o estado físico de cada reagente e produto através de um **símbolo de estado**:

(s): sólido (l): líquido (g): gás (aq): solução em água

Para a reação entre o sódio e a água, a equação química balanceada e completa é, portanto:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

Colocamos a letra grega Δ (delta) sobre a flecha quando queremos mostrar que uma reação requer alta temperatura. Assim, por exemplo, a conversão de calcário em cal ocorre em 800°C e podemos escrever

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Algumas vezes, um **catalisador**, uma substância que acelera uma reação sem ser consumida, é adicionado. Assim, o pentóxido de vanádio, V_2O_5, é um catalisador usado em uma etapa do processo industrial de produção de ácido sulfúrico. A presença de um catalisador é indicada escrevendo-se a fórmula do catalisador sobre a flecha da reação:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2\,SO_3(g)$$

Chegamos, agora, a uma interpretação importante de uma equação química. Primeiro, observamos que a equação da reação do sódio com a água nos diz que:

- Quando quaisquer 2 *átomos* de sódio reagem com 2 *moléculas* de água, eles produzem 2 *fórmulas unitárias* de NaOH e 1 *molécula* de hidrogênio.

Ao multiplicarmos pelo número de Avogadro (Seção E), concluímos que:

- Quando 2 *mols* de átomos de Na reagem com 2 *mols* de moléculas de H_2O, eles produzem 2 *mols* de fórmulas unitárias de NaOH e 1 *mol* de moléculas de H_2.

Em outras palavras, os coeficientes estequiométricos que multiplicam as fórmulas químicas em qualquer equação química balanceada nos dão o número relativo de mols de cada substância que reage ou é produzida em uma reação.

Uma equação química balanceada simboliza as mudanças qualitativa e quantitativa que ocorrem em uma reação química. Os coeficientes estequiométricos mostram os números relativos de mols dos reagentes e produtos que tomam parte na reação.

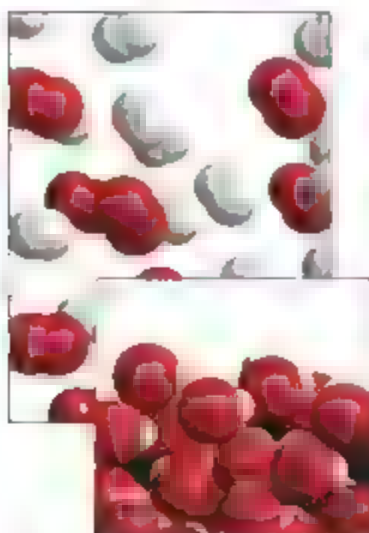



FIGURA H.2 Representação da reação entre hidrogênio e oxigênio com produção de água. Nenhum átomo foi criado ou destruído; eles simplesmente mudam de parceiros. Para cada duas moléculas de hidrogênio que reagem (no fundo em branco), uma molécula de oxigênio (em vermelho) é consumida, e formam-se duas moléculas de água.

H.2 Balanceamento das equações químicas

Em alguns casos, os coeficientes estequiométricos necessários para balancear uma equação são fáceis de determinar. Como exemplo, vamos considerar a reação de combinação dos gases hidrogênio e oxigênio para formar água. Começamos pelo resumo das informações qualitativas na forma de uma equação simplificada

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$$ ⚠

Usamos o sinal internacional de *Perigo!*, ⚠, para alertar que a equação simplificada não está balanceada. Em seguida, balanceamos os átomos de hidrogênio e oxigênio:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

Existem quatro átomos de H e dois átomos de O de cada lado da flecha. Neste estágio, inserimos os símbolos de estado:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

A Figura H.2 ilustra a reação em nível molecular.

Uma equação nunca deve ser balanceada mudando-se os subscritos das fórmulas químicas. Uma mudança dessas sugere que substâncias diferentes participam da reação. Por exemplo, alterando H_2O para H_2O_2 na equação simplificada e escrevendo

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

certamente resulta em uma equação balanceada. Entretanto, ela descreve agora uma equação diferente – a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir de seus elementos. Também não se deve escrever

$$H_2 + O \longrightarrow H_2O$$

Embora essa equação esteja balanceada, ela descreve a reação entre átomos de hidrogênio e de oxigênio, não entre as moléculas de oxigênio, que, de fato, são os reagentes originais.

Embora os coeficientes de uma equação química balanceada sejam normalmente os menores números inteiros possíveis, uma reação pode ser multiplicada por um fator e ainda ser uma equação válida. Às vezes, é conveniente usar coeficientes fracionários. Poderíamos escrever, por exemplo,

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

se quisermos que a equação corresponda ao consumo de 1 mol de H_2.

Algumas vezes, queremos escrever uma equação química balanceada a partir da descrição verbal de uma reação. O metano, CH_4, por exemplo, é o componente principal do gás natural (Fig. H.3). Ele queima em oxigênio para formar dióxido de carbono e água, ambos na forma inicial de gás. Para escrever a equação balanceada da reação, descrita como "butano queima em oxigênio para formar dióxido de carbono e água", começamos pela equação simplificada:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

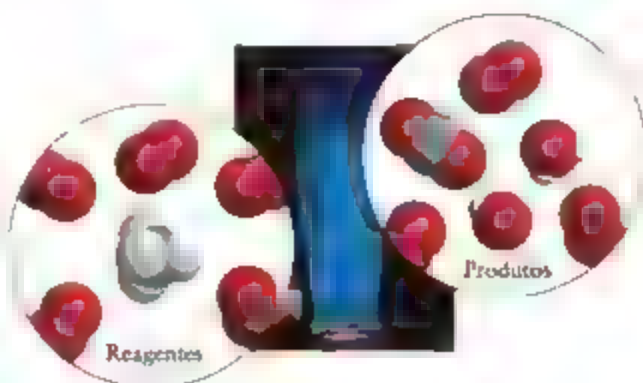
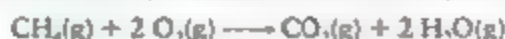



FIGURA H.3 O metano queima com formação de dióxido de carbono e água. A cor azul deve-se à presença de moléculas de C_2 na chama. Se a quantidade de oxigênio fornecido é inadequada, essas moléculas de carbono ficam juntas e formam a fuligem, produzindo assim uma chama enfumaçada. Observe que uma molécula de dióxido de carbono e duas moléculas de água são produzidas para cada molécula de metano consumida. Os dois átomos de hidrogênio de cada molécula de água não vêm necessariamente da mesma molécula de metano; a ilustração apresenta o resultado global, não o resultado específico da reação de uma molécula. O excesso de oxigênio permanece sem reagir.

Depois, balanceamos a equação e especificamos os estados. Uma boa estratégia é balancear um elemento de cada vez, começando com o que aparece no menor número de fórmulas, como carbono e hidrogênio. Então, especificamos os estados. Se nas condições do experimento a água é produzida na forma de vapor, escrevemos

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

EXEMPLO H.1

Escrever e balancear uma equação química

Escreva e balanceie a equação química da combustão de hexano líquido, C_6H_{14}, a dióxido de carbono gasoso e água gasosa.

Antecipe A combustão se refere à queima no ar, especificamente à reação com oxigênio molecular. Como o hexano contém seis átomos de C e 14 átomos de H, podemos esperar que cada molécula dê origem a seis moléculas de CO_2 e sete moléculas de H_2O; logo, a equação balanceada será da forma $C_6H_{14} + ?\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O$ ou um múltiplo dela.

PLANEJE Escreva primeiro a equação simplificada, usando as regras da Seção D, se necessário. Balanceie primeiro o elemento que ocorre no menor número de fórmulas. Verifique se os coeficientes são os menores números inteiros possíveis. Especifique os estados de cada reagente e cada produto.

RESOLVA

Escreva a equação simplificada

$$C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad \triangle$$

Balanceie o carbono e o hidrogênio

$$C_6H_{14} + O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O \quad \triangle$$

Balanceie agora o oxigênio. Neste caso, um coeficiente estequiométrico fracionário será necessário.

$$C_6H_{14} + \tfrac{19}{2}\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O$$

Multiplique por 2 para eliminar a fração.

$$2\,C_6H_{14} + 19\,O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 14\,H_2O$$

Adicione os estados físicos.

$$2\,C_6H_{14}(g) + 19\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 14\,H_2O(g)$$

Avalie Como antecipamos, a equação balanceada, $2\,C_6H_{14}(g) + 19\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 14\,H_2O(g)$, é um múltiplo (na verdade por um fator de 2) de uma equação da forma $C_6H_{14} + ?\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O$

Teste H.1A Quando o alumínio é fundido e aquecido com óxido de bário sólido, ocorre uma reação vigorosa e se formam bário elementar fundido e óxido de alumínio sólido. Escreva a equação química balanceada da reação.

[***Resposta:*** $2\,Al(l) + 3\,BaO(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,Ba(l)$]

Teste H.1B Escreva a equação balanceada da reação do nitrito de magnésio sólido com o ácido sulfúrico para formar sulfato de magnésio em água e sulfato de amônio em água.

Uma equação química expressa uma reação química em termos das fórmulas químicas. Os coeficientes estequiométricos são escolhidos de modo a mostrar que os átomos não são criados nem destruídos na reação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Explicar o papel dos coeficientes estequiométricos (Seção H.1).

❑ 2 Escrever, balancear e representar uma equação química a partir de uma informação dada na forma de uma sentença (Exemplo H.1).

EXERCÍCIOS

H.1 Aparentemente, balancear a equação química $Cu + SO_2 \longrightarrow CuO + S$ seria simples se pudéssemos adicionar mais um O ao lado do produto: $Cu + SO_2 \longrightarrow CuO + S + O$. (a) Por que isso não é possível? (b) Balanceie corretamente a equação.

H.2 Indique quais das seguintes entidades se conservam em uma equação química: (a) massa; (b) número de átomos; (c) número de moléculas; (d) número de elétrons.

H.3 A primeira caixa, abaixo, representa os reagentes de uma reação química e a segunda, os produtos que se formam se todas as moléculas mostradas reagirem. Use a chave abaixo para escrever uma equação balanceada para a reação. Suponha que se dois átomos se tocam, eles estão ligados entre si. Chave: ● oxigênio; ○ hidrogênio; ◆ silício.

H.4 A primeira caixa, abaixo, representa os reagentes de uma reação química e a segunda, os produtos que se formam se todas as moléculas mostradas reagirem. Use a chave abaixo para escrever uma equação balanceada para a reação usando os menores números inteiros como coeficientes. Suponha que se dois átomos se tocam, eles estão ligados entre si. Chave: ● oxigênio; ○ hidrogênio; ■ nitrogênio.

H.5 Balanceie as seguintes equações simplificadas.

(a) $NaBH_4(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaBO_2(aq) + H_2(g)$

(b) $Mg(N_3)_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(aq) + HN_3(aq)$

(c) $NaCl(aq) + SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + HCl(aq)$

(d) $Fe_2P(s) + S(s) \longrightarrow P_4S_{10}(s) + FeS(s)$

H.6 Balanceie as seguintes equações simplificadas:

(a) $KClO_3(s) + C_6H_{12}O_6(s) \xrightarrow{\Delta} KCl(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

(b) $P_2S_5(s) + PCl_5(s) \longrightarrow PSCl_3(g)$

(c) (em éter) $LiBH_4 + BF_3 \longrightarrow B_2H_6 + LiBF_4$

(d) $Ca_3(PO_4)_2(s) + SiO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l) + CO(g) + P_4(g)$

H.7 Escreva uma equação química balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) O metal cálcio reage com água com produção de gás hidrogênio e hidróxido de cálcio dissolvido em água. (b) A reação de óxido de sódio sólido, Na_2O, e água produz hidróxido de sódio dissolvido em água. (c) O metal magnésio reage a quente em atmosfera de nitrogênio para produzir nitreto de magnésio, Mg_3N_2. (d) A reação do gás amônia com oxigênio em temperaturas altas na presença do catalisador metálico cobre produz os gases água e dióxido de nitrogênio.

H.8 Escreva as equações químicas balanceadas para as seguintes reações: (a) A primeira etapa do processo de recuperação de cobre do minério contendo $CuFeS_2$ é o aquecimento do minério no ar. Durante esse processo de cozimento, o oxigênio molecular reage com o $CuFeS_2$ e produz sulfeto de cobre(II) sólido, óxido de ferro(II) sólido e gás dióxido de enxofre. (b) O carbeto de silício, um abrasivo do tipo diamante, SiC, é produzido pela reação de dióxido de silício com carbono elementar em 2000°C para dar carbeto de silício sólido e gás monóxido de carbono. (c) A reação dos gases hidrogênio e nitrogênio é usada na produção comercial do gás amônia no processo de Haber. (d) Em condições ácidas, o gás oxigênio reage com ácido bromídrico em água para formar água líquida e bromo líquido.

H.9 Em um estágio da produção comercial do metal ferro em um alto-forno, o óxido de ferro(III), Fe_2O_3, reage com monóxido de carbono para formar Fe_3O_4, sólido, e gás dióxido de carbono. Em um segundo estágio, Fe_3O_4 reage com excesso de monóxido de carbono para produzir ferro elementar, sólido, e gás dióxido de carbono. Escreva a equação balanceada de cada estágio desse processo.

H.10 A oxidação, catalisada por bactérias, da amônia em esgotos ocorre em duas etapas. Na primeira, a amônia reage em água com o gás oxigênio para formar ácido nitroso e água. Na segunda etapa, o ácido nitroso em água reage com oxigênio para formar ácido nítrico em água. Escreva as equações balanceadas das duas etapas.

H.11 Quando os gases nitrogênio e oxigênio reagem no cilindro de um motor de automóvel, forma-se o gás óxido nítrico, NO. Depois que este último escapa para a atmosfera com os outros gases de exaustão, o óxido nítrico reage com oxigênio para produzir o gás dióxido de nitrogênio, um dos precursores da chuva ácida. Escreva as duas equações balanceadas das reações que levam à formação de dióxido de nitrogênio.

H.12 A reação do trifluoreto de boro, $BF_3(g)$, com boro-hidreto de sódio, $NaBH_4(s)$, leva à formação de tetrafluoro-borato de sódio, $NaBF_4(s)$, e do gás diborano, $B_2H_6(g)$. O diborano reage com o oxigênio do ar para dar óxido de boro, $B_2O_3(s)$, e água. Escreva as duas equações balanceadas que levam à formação do óxido de boro.

H.13 O ácido fluorídrico é usado em gravação de vidros porque reage com a sílica, $SiO_2(s)$, do vidro. Os produtos da reação são tetrafluoreto de silício aquoso e água. Escreva a equação balanceada da reação.

H.14 O composto $Sb_4O_5Cl_2(s)$, que tem sido pesquisado por suas propriedades elétricas interessantes, pode ser preparado pelo aquecimento cuidadoso de uma mistura de óxido de antimônio(III) e cloreto de antimônio(III), que são ambos sólidos. Escreva a equação balanceada da reação.

H.15 Escreva uma equação balanceada para a combustão completa (a reação com o oxigênio) do heptano líquido, C_7H_{16}.

um representante típico dos hidrocarbonetos da gasolina, com formação do gás dióxido de carbono e vapor de água.

H.16 Escreva uma equação balanceada para a combustão incompleta (a reação com o oxigênio) do heptano líquido, C_7H_{16}, ao gás monóxido de carbono e vapor de água.

H.17 O aspartame, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, é um sólido usado como adoçante artificial. Escreva a equação balanceada de sua combustão a gás dióxido de carbono, água líquida e gás nitrogênio.

H.18 A dimetazana, $C_{11}H_{17}N_5O_2$, é um antidepressivo sólido. Escreva a equação balanceada de sua combustão a gás dióxido de carbono, água líquida e gás nitrogênio

H.19 A droga psicoativa vendida como metanfetamina ("speed"), $C_{10}H_{15}N$, sofre uma série de reações no organismo cujo resultado global é a oxidação da metanfetamina sólida pelo gás oxigênio para produzir o gás dióxido de carbono, água líquida e gás nitrogênio. Escreva a equação balanceada dessa equação geral.

H.20 A droga psicoativa vendida nas ruas como MDMA ("Ecstacy"), $C_{11}H_{15}NO_2$, dá uma série de reações no corpo. O resultado dessas reações é a oxidação do MDMA em água pelo gás oxigênio para produzir o gás dióxido de carbono, água líquida e uma solução de ureia, CH_4N_2O, em água. Escreva a equação balanceada dessa equação geral.

H.21 O tiossulfato de sódio, que como penta-hidrato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, forma grandes cristais brancos e é usado como "fixador" em fotografia, pode ser preparado fazendo-se passar oxigênio em uma solução de polissulfeto de sódio, Na_2S_x, em álcool e adicionando-se água. Forma-se dióxido de enxofre como subproduto. O polissulfeto de sódio é feito pela ação do gás sulfeto de hidrogênio sobre uma solução de sulfeto de sódio, Na_2S, em álcool, que, por sua vez, é feito pela reação do gás sulfeto de hidrogênio, H_2S, com hidróxido de sódio sólido. Escreva as três equações químicas que mostram como o fixador é preparado a partir de sulfeto de hidrogênio e hidróxido de sódio. Use o símbolo (alc) para indicar o estado das espécies dissolvidas em álcool.

H.22 O primeiro estágio na produção de ácido nítrico pelo processo de Ostwald é a reação do gás amônia com o gás oxigênio com produção do gás óxido nítrico, NO, e água líquida. O óxido nítrico reage novamente com oxigênio para dar o gás dióxido de nitrogênio que, quando dissolvido em água, produz ácido nítrico e óxido de nitrogênio. Escreva as três equações balanceadas que levam à produção de ácido nítrico.

H.23 Fósforo e oxigênio reagem para formar dois óxidos de fósforo diferentes. A percentagem de massa do fósforo em um deles é 43,64% e, no outro, 56,34%. (a) Escreva a fórmula empírica de cada óxido de fósforo. (b) A massa molar do primeiro óxido é 283,33 $g \cdot mol^{-1}$ e a do segundo, 219,88 $g \cdot mol^{-1}$. Determine a fórmula molecular e nomeie cada óxido. (c) Escreva uma equação química balanceada para a formação de cada um dos óxidos.

H.24 Uma etapa do refino do metal titânio é a reação de $FeTiO_3$ com gás cloro e carbono. Balanceie a equação da reação $FeTiO_3(s) + Cl_2(g) + C(s) \rightarrow TiCl_4(l) + FeCl_3(s) + CO(g)$

I SOLUÇÕES EM ÁGUA E PRECIPITAÇÃO

Quando misturamos duas soluções, o resultado é frequentemente uma nova solução que contém ambos os solutos. Em alguns casos, porém, os solutos podem reagir um com o outro. Por exemplo, quando misturamos uma solução incolor de nitrato de prata em água com uma solução amarelada de cromato de potássio, forma-se um pó sólido de cor vermelha, indicando que uma reação química ocorreu (Fig. I.1). Esta seção e as próximas duas apresentam três tipos principais de reações químicas: as reações de precipitação, as reações ácido-base e as reações redox, que serão vistas com maior profundidade em capítulos posteriores. (O quarto tipo de reação a ser visto neste texto, as reações ácido-base de Lewis, será apresentado na Seção 11.2.) Muitas reações químicas ocorrem em solução, particularmente em água. Por isso, iniciaremos esta seção pela natureza das soluções em água.

I.1 Eletrólitos

Uma **substância solúvel** dissolve-se em grande quantidade em um determinado solvente. Quando falamos de solubilidade sem mencionar o solvente, estamos querendo dizer "solúvel em água". Uma **substância insolúvel** não se dissolve significativamente em um solvente especificado. Considera-se, normalmente, uma substância "insolúvel" quando ela não se dissolve mais do que cerca de 0,1 $mol \cdot L^{-1}$. A menos que seja especificado o contrário, usaremos, neste texto, termo *insolúvel* significando "insolúvel em água". O carbonato de cálcio, $CaCO_3$, por exemplo, que forma a pedra calcária e a pedra giz, dissolve-se para formar uma solução que contém somente 0,01 $g \cdot L^{-1}$ (que corresponde a 1×10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$) e é considerada insolúvel. Essa insolubilidade é importante para o meio ambiente: morros e construções de pedras calcárias não são significativamente desgastados pela chuva.

Um soluto pode existir como íon ou como molécula. Podemos identificar a natureza do soluto descobrindo se a solução conduz uma corrente elétrica. Como a corrente é um fluxo de cargas, somente soluções que contêm íons conduzem eletricidade. Existe uma con-

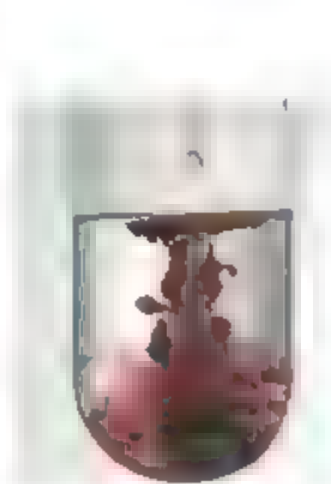
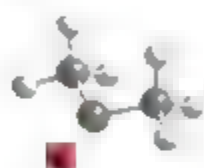
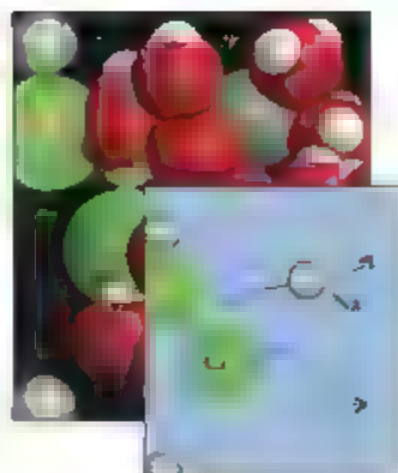
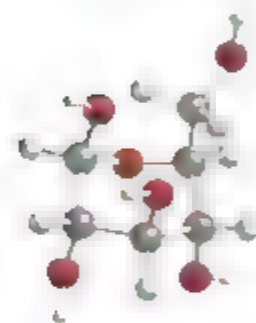
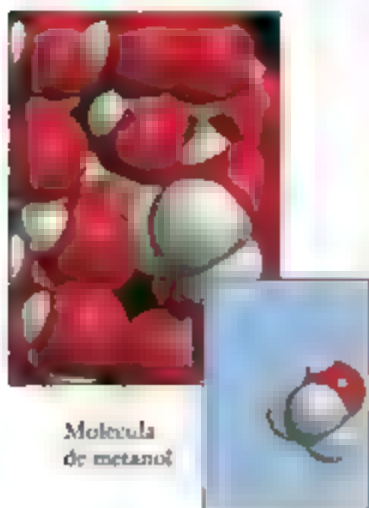



FIGURA I.1 Quando uma solução amarela de K_2CrO_4 mistura-se com uma solução incolor de $AgNO_3$, forma-se um precipitado vermelho de cromato de prata, Ag_2CrO_4.

Animação I.2

FIGURA I.2 O cloreto de sódio é formado por íons sódio e íons cloreto. Quando o cloreto de sódio entra em contato com a água (à esquerda), os íons se separam devido às moléculas de água e se espalham pelo solvente (à direita). A solução inclui água, íons sódio e íons cloreto. Não existem moléculas de NaCl na solução. Nas expansões as moléculas de água são representadas pelo fundo azul.

1 Acetona, C_3H_6O

2 α-D-Glicose, $C_6H_{12}O_6$

O termo *eletrólito* também é usado em outro contexto para indicar um meio, tal como uma solução líquida ou um sólido poroso, capaz de conduzir eletricidade por migração de íons.

centração muito pequena de íons na água pura (cerca de 10^{-7} mol·L^{-1}) que não permite a condução significativa de eletricidade.

Um **eletrólito** é uma substância que forma íons em solução. Os sólidos iônicos solúveis em água são eletrólitos porque os íons tornam-se livres quando separados pelas moléculas de água (Fig. I.2). Alguns eletrólitos, como os ácidos, existem como moléculas que só formam íons quando se dissolvem. O termo **solução eletrolítica** é comumente utilizado para enfatizar que o meio é de fato uma solução. Um **não eletrólito** é uma substância que não forma íons em solução e se dissolve para dar uma **solução não eletrolítica**. Soluções de acetona (1) e glicose (2) em água são soluções não eletrolíticas. Exceto pelos ácidos, a maior parte dos compostos orgânicos que se dissolvem em água forma soluções não eletrolíticas. Se pudéssemos ver as moléculas de uma solução não eletrolítica, as moléculas de soluto estariam intactas e dispersas entre as moléculas de solvente (Fig. I.3).

Um **eletrólito forte** é uma substância que está presente quase totalmente na forma de íons em solução. Três tipos de solutos são eletrólitos fortes: ácidos fortes e bases fortes, que discutiremos em mais detalhes na Seção J, e compostos iônicos solúveis. O cloreto de hidrogênio é um eletrólito forte. O hidróxido de sódio e o cloreto de sódio também o são. Um **eletrólito fraco** é uma substância incompletamente ionizada em solução. Em outras palavras, a maior parte das moléculas permanece intacta. O ácido acético é um eletrólito fraco: em água nas concentrações normais, somente uma pequena fração das moléculas de CH_3COOH se separa em íons hidrogênio, H^+, e íons acetato, $CH_3CO_2^-$. Uma das formas de distinguir entre eletrólitos fortes e fracos é medir sua capacidade de conduzir eletricidade. Na mesma concentração molar de soluto, um eletrólito forte é um condutor melhor do que um ácido fraco (Fig. I.4).

Teste I.1A Identifique as substâncias como eletrólito ou não eletrólito e diga qual delas conduz eletricidade quando dissolvida em água: (a) NaOH; (b) Br_2.

[*Resposta:* (a) composto iônico; logo, eletrólito forte, conduz eletricidade; (b) não eletrólito, não conduz eletricidade]

Teste I.1B Identifique cada uma das substâncias como eletrólito ou não eletrólito e diga qual delas conduz eletricidade quando dissolvida em água: (a) etanol, $CH_3CH_2OH(aq)$; (b) $Pb(NO_3)_2(aq)$.

O soluto em uma solução de eletrólito forte em água está na forma de íons que permitem a condução de eletricidade. Os solutos em soluções de não eletrólitos estão presentes como moléculas. Somente uma fração pequena de moléculas do soluto em soluções de eletrólitos fracos está presente como íons.

FIGURA I.3 Em uma solução de um não eletrólito, o soluto permanece como molécula e não se separa em íons. O metanol, CH_3OH, é um não eletrólito e está na forma de molécula quando dissolvido em água. A expansão mostra a molécula do metanol isolada.

(a)

(b)

(c)

FIGURA I.4 (a) A água pura é má condutora de eletricidade, como mostrado pela luz muito fraca no bulbo do circuito à esquerda. (b) Na presença de íons, como nesta solução eletrolítica fraca, a solução tem baixa capacidade de conduzir eletricidade. A capacidade de condução é significativa quando o soluto é um eletrólito forte (c), mesmo quando a concentração de soluto é a mesma.

I.2 Reações de precipitação

Alguns compostos iônicos são solúveis e outros não. Vejamos o que acontece quando derramamos uma solução de cloreto de sódio (um eletrólito forte) em uma solução de nitrato de prata (outro eletrólito forte). A solução de cloreto de sódio contém cátions Na^+ e ânions Cl^-, e a solução de nitrato de prata, $AgNO_3$, contém cátions Ag^+ e ânions NO_3^-. Quando as duas soluções se misturam em água, forma-se imediatamente um **precipitado**, um depósito de sólidos finamente divididos. A análise mostra que o precipitado é cloreto de prata, AgCl, um sólido branco insolúvel. A solução incolor que permanece acima do precipitado de nosso exemplo contém cátions Na^+ e ânions NO_3^- dissolvidos. Esses íons permanecem em solução porque o nitrato de sódio, $NaNO_3$, é solúvel em água.

Em uma **reação de precipitação**, forma-se um produto sólido insolúvel quando duas soluções eletrolíticas são misturadas. Quando uma substância insolúvel forma-se em água, ela precipita imediatamente. Na equação química de uma reação de precipitação, usamos (aq) para indicar as substâncias que estão dissolvidas em água e (s) para indicar o sólido que precipitou:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Ocorre uma reação de precipitação quando duas soluções de eletrólitos são misturadas e eles reagem para formar um sólido insolúvel.

I.3 Equações iônicas e iônicas simplificadas

Uma **equação iônica completa** de uma reação de precipitação mostra explicitamente todos os íons dissolvidos. Como os compostos iônicos dissolvidos existem como íons em água, eles são listados separadamente. Por exemplo, a equação iônica completa da precipitação do cloreto de prata, mostrada na Figura I.5, é:

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Como os íons Na^+ e NO_3^- aparecem como reagentes ou produtos, eles não influenciam diretamente a reação. Eles são **íons espectadores**, isto é, íons que estão presentes durante a reação, mas que permanecem inalterados, como espectadores em um evento esportivo. Como os íons espectadores permanecem inalterados, podemos cancelá-los em cada lado da equação:

$$Ag^+(aq) + \cancel{NO_3^-(aq)} + \cancel{Na^+(aq)} + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + \cancel{Na^+(aq)} + \cancel{NO_3^-(aq)}$$

O cancelamento dos íons espectadores leva à **equação iônica simplificada** da reação, a equação química que só mostra as trocas que ocorrem durante a reação:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

FIGURA I.5 (a) O cloreto de prata precipita imediatamente quando uma solução de cloreto de sódio é adicionada a uma solução de nitrato de prata. Se imaginarmos a remoção dos íons espectadores da reação iônica completa (acima), podemos focalizar o processo essencial, a reação iônica abreviada (abaixo).

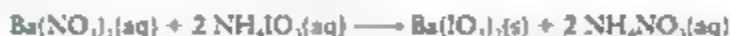
(a) (b)

A equação iônica simplificada mostra que os íons Ag^+ se combinam com os íons Cl^- e precipitam como cloreto de prata, AgCl (veja a Fig. I.5). Uma equação iônica simplificada põe em evidência as mudanças provocadas pela reação química.

EXEMPLO I.1

Escrever uma equação iônica simplificada

Quando duas soluções concentradas de nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$, e iodato de amônio, NH_4IO_3, em água, são misturadas, forma-se iodato de bário, $Ba(IO_3)_2$, insolúvel. A equação química da reação de precipitação é

$$Ba(NO_3)_2(aq) + 2\,NH_4IO_3(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + 2\,NH_4NO_3(aq)$$

Escreva a equação iônica simplificada da reação.

Antecipe Ocorrem íons nitrato e amônio na solução em ambos os lados da equação, logo podemos esperar que eles se cancelem e que a equação iônica envolva apenas íons iodato e bário.

PLANEJE Primeiro, escreva e balanceie a equação iônica completa, mostrando todos os íons dissolvidos como eles estão de fato na solução, separados como íons carregados. Mostre os sólidos insolúveis como compostos completos. Depois, elimine os íons espectadores, isto é, os íons que aparecem em ambos os lados da equação.

RESOLVA

A equação iônica completa, com os íons dissolvidos escritos como eles estão na solução antes e depois da mistura, é

$$Ba^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 2\,NH_4^+(aq) + 2\,IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + 2\,NH_4^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq)$$

Ao cancelar os íons espectadores, NH_4^+ e NO_3^-,

$$Ba^{2+}(aq) + \cancel{2\,NO_3^-(aq)} + \cancel{2\,NH_4^+(aq)} + 2\,IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + \cancel{2\,NH_4^+(aq)} + \cancel{2\,NO_3^-(aq)}$$

tem-se a equação iônica simplificada.

$$Ba^{2+}(aq) + 2\,IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s)$$

Avalie Como antecipamos, os íons NH_4^+ e NO_3^- não aparecem na equação iônica simplificada.

Teste I.2A Escreva a equação iônica simplificada da reação da Fig. I.1, em que duas soluções de nitrato de prata, incolor, e cromato de sódio, amarelo, em água reagem para formar um precipitado vermelho de cromato de prata.

[***Resposta:*** $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$]

Teste I.2B O íon mercúrio(I), Hg_2^{2+}, é formado por dois íons Hg^+. Escreva a equação iônica simplificada da reação entre duas soluções incolores de nitrato de mercúrio(I), $Hg_2(NO_3)_2$, e fosfato de potássio, K_3PO_4, em água para formar um precipitado branco de fosfato de mercúrio(I).

Uma equação iônica completa expressa uma reação em termos dos íons presentes em solução. Uma equação iônica simplificada é a equação química que permanece após a eliminação dos íons espectadores.

I.4 Aplicações da precipitação

As reações de precipitação têm muitas aplicações. Uma é a produção de compostos misturando soluções que formem o composto insolúvel desejado. Pode-se, então, separar o composto insolúvel e a mistura de reação por filtração. As reações de precipitação também são usadas na análise química. Na **análise qualitativa** – a determinação das substâncias presentes em uma amostra –, a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons. Na **análise quantitativa**, o objetivo é determinar a quantidade de cada substância ou elemento presente na amostra. Na **análise gravimétrica**, em particular, a quantidade de substância presente é determinada pela medida da massa. Nessa aplicação, um composto insolúvel precipita, o depósito é filtrado e pesado, e a quantidade de substância em uma das soluções originais é calculada (Fig. I.6). A análise gravimétrica pode ser usada, por exemplo, no monitoramento ambiental para encontrar a quantidade de um metal pesado, como chumbo ou mercúrio, que existe em amostras de água.

A Seção 12.14 descreve com mais detalhes o uso de precipitados na análise qualitativa.

Você encontrará um exemplo de como usar esta técnica na Seção [illegible].

FIGURA I.6 Uma etapa da análise gravimétrica. Para determinar a quantidade de um tipo particular de íon presente em uma solução, ele foi precipitado e está sendo filtrado. O papel de filtro, de massa conhecida, será então secado e pesado, permitindo a determinação da massa do precipitado.

A Tabela I.1 resume os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns em água. Observe que todos os nitratos e todos os compostos comuns de metais do Grupo 1 são solúveis e, portanto, são úteis como soluções de partida em reações de precipitação. Pode-se usar quaisquer íons espectadores porque eles permanecem em solução e, em princípio, não reagem. A Tabela I.1, por exemplo, mostra que o iodeto de mercúrio(I), Hg_2I_2, é insolúvel. Ele se forma por precipitação quando duas soluções que contêm íons Hg_2^{2+} e íons I^- são misturadas.

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow Hg_2I_2(s)$$

Como os íons espectadores não aparecem, a equação iônica simplificada será a mesma se quaisquer composto solúvel de mercúrio(I) for misturado com qualquer iodeto solúvel.

TABELA I.1 Regras de solubilidade de compostos inorgânicos

Compostos solúveis	Compostos insolúveis
compostos dos elementos do Grupo 1	carbonatos (CO_3^{2-}), cromatos (CrO_4^{2-}), oxalatos ($C_2O_4^{2-}$) e fosfatos (PO_4^{3-}), exceto os dos elementos do Grupo 1 e NH_4^+
compostos de amônio (NH_4^+)	
cloretos (Cl^-), brometos (Br^-) e iodetos (I^-), exceto os de Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}[a]	sulfetos (S^{2-}), exceto os dos elementos do Grupo 1 e 2 e NH_4^+
nitratos (NO_3^-), acetatos ($CH_3CO_2^-$), cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-)	hidróxidos (OH^-) e óxidos (O^{2-}), exceto os dos elementos do Grupo 1, e os dos elementos do Grupo 2 abaixo do Período 2[c]
sulfatos (SO_4^{2-}), exceto os de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} e Ag^+[b]	

[a] $PbCl_2$ é ligeiramente solúvel.
[b] Ag_2SO_4 é ligeiramente solúvel.
[c] $Ca(OH)_2$ e $Sr(OH)_2$ são ligeiramente solúveis. $Mg(OH)_2$ é muito ligeiramente solúvel.

EXEMPLO I.2

Predizer o resultado de uma reação de precipitação

Prediga os produtos que provavelmente se formam quando duas soluções de fosfato de sódio e nitrato de chumbo(II) em água são misturadas. Escreva a equação iônica simplificada da reação.

PLANEJE Decida que íons estão presentes nas soluções que foram misturadas e considere todas as combinações possíveis. Use as regras de solubilidade da Tabela I.1 para decidir que combinação corresponde a um composto insolúvel e escreva a equação iônica simplificada correspondente.

RESOLVA

As soluções misturadas contêm íons Na^+, PO_4^{3-}, Pb^{2+} e NO_3^-. Todos os nitratos e compostos dos metais do Grupo 1 são solúveis, mas os fosfatos de outros elementos são geralmente insolúveis.

Pode-se predizer, então, que os íons Pb^{2+} e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel e que o fosfato de chumbo(II), $Pb_3(PO_4)_2$, precipita.

Agora escreva a equação iônica simplificada. Os íons Na^+ e NO_3^- são espectadores, logo são omitidos.

$$3\,Pb^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Pb_3(PO_4)_2(s)$$

Teste I.3A Prediga a identidade do precipitado formado, se houver, quando se misturam duas soluções de sulfeto de amônio e sulfato de cobre(II) em água e escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta:* Sulfeto de cobre(II); $Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightarrow CuS(s)$]

Teste I.3B Sugira duas soluções que podem ser misturadas para preparar sulfato de estrôncio e escreva a equação iônica simplificada da reação.

As regras de solubilidade da Tabela I.1 são usadas para predizer o resultado das reações de precipitação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Identificar eletrólitos ou não eletrólitos com base nas fórmulas dos solutos (Teste I.1).

❑ 2 Escrever equações iônicas balanceadas e equações iônicas simplificadas de reações que envolvem íons (Exemplo I.1).

❑ 3 Usar as regras de solubilidade para selecionar soluções apropriadas que, ao serem misturadas, produzem o precipitado desejado (Seção I.4).

❑ 4 Identificar qualquer precipitado que possa se formar na mistura de duas soluções (Exemplo I.2).

EXERCÍCIOS

I.1 O bécher da esquerda, abaixo, contém 0,50 M de $CaCl_2(aq)$ e o da direita, 0,50 M de $Na_2SO_4(aq)$. Suponha que os conteúdos dos dois bécheres foram misturados. Faça um esquema do resultado.

I.2 O bécher da esquerda, abaixo, contém 0,50 M de $Hg_2(NO_3)_2(aq)$ e o da direita, 0,50 M de $K_3PO_4(aq)$. Suponha que os conteúdos dos dois bécheres foram misturados. Faça um esquema do resultado.

I.3 Como você usaria as regras de solubilidade da Tabela I.1 para separar os seguintes pares de íons? Indique, em cada caso, que reagente você adicionaria e escreva a equação iônica simplificada da reação de precipitação: (a) íons chumbo(II) e cobre(II); (b) íons amônio e magnésio.

I.4 Como você usaria as regras de solubilidade da Tabela I.1 para separar os seguintes pares de íons? Indique, em cada caso, que reagente você adicionaria e escreva a equação iônica simplificada da reação de precipitação: (a) íons bário e mercúrio(I); (b) íons prata e zinco.

I.5 Classifique as seguintes substâncias como eletrólitos fortes, eletrólitos fracos ou não eletrólitos: (a) CH_3OH; (b) $BaCl_2$; (c) KF.

I.6 Classifique as substâncias seguintes como eletrólitos fortes, eletrólitos fracos ou não eletrólitos: (a) H_2SO_4; (b) KOH; (c) $CH_3CH_2CH_2COOH$.

L.7 Use as informações da Tabela L.1 para classificar os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: (a) fosfato de potássio, K_3PO_4; (b) cloreto de chumbo(II), $PbCl_2$; (c) sulfeto de cádmio, CdS; (d) sulfato de bário, $BaSO_4$.

L.8 Use as informações da Tabela L.1 para classificar os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: (a) nitrato de cádmio, $Cd(NO_3)_2$; (b) acetato de cobre(II), $Cu(CH_3CO_2)_2$; (c) hidróxido de cobalto(III), $Co(OH)_3$; (d) brometo de prata, AgBr.

L.9 Quais são as principais espécies presentes nas soluções em água de (a) NaI; (b) Ag_2CO_3; (c) $(NH_4)_3PO_4$; (d) $FeSO_4$?

L.10 Quais são as principais espécies presentes nas soluções em água de (a) $CoCO_3$; (b) $LiNO_3$; (c) K_2CrO_4; (d) Hg_2Cl_2?

L.11 (a) A mistura de soluções de sulfato de ferro(III) e hidróxido de sódio em água leva à formação de um precipitado. Escreva sua fórmula. (b) Será que a mistura de soluções de nitrato de prata, $AgNO_3$, e carbonato de potássio em água leva à formação de um precipitado? Em caso positivo, escreva sua fórmula. (c) Será que a mistura de soluções de nitrato de chumbo(II) e acetato de sódio também leva à formação de um precipitado? Em caso positivo, escreva sua fórmula.

L.12 (a) Nitrato de cálcio sólido e carbonato de sódio sólido foram colocados em água e misturados. O que se observa? Se ocorrer precipitação, escreva a fórmula do precipitado. (b) Sulfato de níquel(II) sólido e cloreto de cobre(II) sólido foram misturados, a mistura foi colocada em água e a solução foi agitada. O que se observa? Se ocorrer precipitação, escreva a fórmula do precipitado. (c) Soluções de fosfato de sódio e cloreto de bário em água são misturadas. O que se observa? Se ocorrer precipitação, escreva a fórmula do precipitado.

L.13 Quando a solução que está no Bécher 1 é misturada com a solução que está no Bécher 2, forma-se um precipitado. Use a tabela abaixo e escreva a equação iônica simplificada que descreve a formação do precipitado. Identifique os íons espectadores.

Bécher 1	Bécher 2
(a) $FeCl_2(aq)$	$Na_2S(aq)$
(b) $Pb(NO_3)_2(aq)$	$KI(aq)$
(c) $Ca(NO_3)_2(aq)$	$K_2SO_4(aq)$
(d) $Na_2CrO_4(aq)$	$Pb(NO_3)_2(aq)$
(e) $Hg_2(NO_3)_2(aq)$	$K_2SO_4(aq)$

L.14 Os conteúdos dos Béqueres 1 e 2 são misturados. Caso ocorra reação, escreva a equação iônica simplificada e indique os íons espectadores.

Bécher 1	Bécher 2
(a) $K_2SO_4(aq)$	$AgNO_3(aq)$
(b) $H_3PO_4(aq)$	$SrBr_2(aq)$
(c) $Na_2S(aq)$	$NH_4NO_3(aq)$
(d) $CdSO_4(aq)$	$(NH_4)_2CO_3(aq)$
(e) $H_2SO_4(aq)$	$Hg_2Cl_2(aq)$

L.15 Cada um dos procedimentos descritos a seguir leva à formação de um precipitado. Escreva, para cada reação, as equações químicas que descrevem a formação do precipitado: a equação total, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada. Identifique os íons espectadores.

(a) $(NH_4)_2CrO_4(aq)$ é misturado com $BaCl_2(aq)$

(b) $CuSO_4(aq)$ é misturado com $Na_2S(aq)$

(c) $FeCl_2(aq)$ é misturado com $(NH_4)_3PO_4(aq)$

(d) Oxalato de potássio, $K_2C_2O_4(aq)$, é misturado com $Ca(NO_3)_2(aq)$

(e) $NiSO_4(aq)$ é misturado com $Ba(NO_3)_2(aq)$

L.16 Cada um dos procedimentos descritos a seguir leva à formação de um precipitado. Escreva, para cada reação, as equações químicas que descrevem a formação do precipitado: a equação total, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada. Identifique os íons espectadores.

(a) $AgNO_3(aq)$ é misturado com $Na_2CO_3(aq)$

(b) $Pb(NO_3)_2(aq)$ é misturado com $KI(aq)$

(c) $Ba(OH)_2(aq)$ é misturado com $H_2SO_4(aq)$

(d) $(NH_4)_2S(aq)$ é misturado com $Cd(NO_3)_2(aq)$

(e) $KOH(aq)$ é misturado com $CuCl_2(aq)$

L.17 Escreva as equações balanceada, iônica completa e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações:

(a) $Ba(CH_3CO_2)_2(aq) + Li_2CO_3(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + LiCH_3CO_2(aq)$

(b) $NH_4Cl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq) + Hg_2Cl_2(s)$

(c) $Cu(NO_3)_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Ba(NO_3)_2(aq)$

L.18 Escreva as equações balanceada, iônica completa e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações:

(a) $BaCl_2(aq) + K_3PO_4(aq) \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2(s) + KCl(aq)$

(b) $KCl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Hg_2Cl2(s) + KNO_3(aq)$

(c) $K_2C_2O_4(aq) + Fe(CH_3CO_2)_3(aq) \longrightarrow Fe_2(C_2O_4)_3(s) + KCH_3CO_2(aq)$

L.19 Para cada uma das seguintes reações, sugira dois compostos iônicos solúveis que, ao serem misturados em água, levam às seguintes equações iônicas simplificadas:

(a) $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$

(b) $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$, a reação responsável pela deposição de calcário e espinhas de ouriços-do-mar

(c) $Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CdS(s)$, uma substância amarela usada para colorir vidro

L.20 Para cada uma das seguintes reações, sugira dois compostos iônicos solúveis que, ao serem misturados em água, levam às seguintes equações iônicas simplificadas:

(a) $2\,Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CO_3(s)$

(b) $Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$, a suspensão do leite de magnésia

(c) $3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$, gesso, um componente do concreto

L.21 Escreva a equação iônica simplificada de formação de cada um dos seguintes compostos insolúveis em água: (a) sulfato de prata, Ag_2SO_4; (b) sulfeto de mercúrio(II), HgS, usado como eletrólito em algumas baterias primárias; (c) fosfato de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$, um componente dos ossos e dentes. (d) Selecione dois compostos iônicos solúveis que, quando misturados em solução, formam cada um dos compostos insolúveis listados em (a), (b) e (c). Identifique os íons espectadores.

L.22 Escreva a equação iônica simplificada da formação de cada um dos seguintes compostos insolúveis em água: (a) cromato de chumbo(II), $PbCrO_4$, um pigmento amarelo usado por vários séculos em pinturas a óleo; fosfato de alumínio, $AlPO_4$, usado em cimentos e como antiácido; (c) hidróxido de ferro(II),

$Fe(OH)_3$. (d) Selecione dois compostos iônicos solúveis que, quando misturados em solução, formam cada um dos compostos insolúveis listados em (a), (b) e (c). Identifique os íons espectadores.

I.23 Você recebeu uma solução para analisar os cátions Ag^+, Ca^{2+} e Zn^{2+}. Quando você adiciona ácido clorídrico, forma-se um precipitado branco. Após a filtração do sólido, você adiciona ácido sulfúrico à solução. Aparentemente, nada acontece. Entretanto, quando você borbulha sulfeto de hidrogênio forma-se um precipitado preto. Que íons estão presentes na solução?

I.24 Você recebeu uma solução para analisar os íons Ag^+, Ca^{2+} e Hg^{2+}. Quando você adiciona ácido clorídrico, nada acontece, aparentemente. Entretanto, quando você adiciona ácido sulfúrico diluído, forma-se um precipitado branco. Após filtração do sólido, você adiciona sulfeto de hidrogênio e forma-se um precipitado preto. Que íons estão presentes na solução?

I.25 Suponha que 40,0 mL de uma solução 0,100 M de NaOH(aq) foram adicionados a 10,0 mL de uma solução 0,200 M de $Cu(NO_3)_2$(aq). (a) Escreva a equação química da reação de precipitação, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada. (b) Qual é a molaridade dos íons Na^+ na solução final?

I.26 Suponha que 2,50 g do sólido $(NH_4)_3(PO_4)$ foram adicionados a 50,0 mL de uma solução 0,125 M de $CaCl_2$(aq). (a) Escreva a equação química da reação de precipitação e a equação iônica abreviada. (b) Qual é a molaridade de cada íon espectador após o término da reação? Considere 70,0 mL como volume final.

I.27 Suponha que 5,20 g de cromato de potássio sólido foram adicionados a 75,0 mL de uma solução 0,250 M de $Mg(NO_3)_2$(aq). (a) Qual é a molaridade inicial do cromato de potássio na solução? (b) Qual é a massa de potássio na solução? (c) Escreva a fórmula do precipitado que se forma. Considere 75,0 mL como volume final.

J ÁCIDOS E BASES

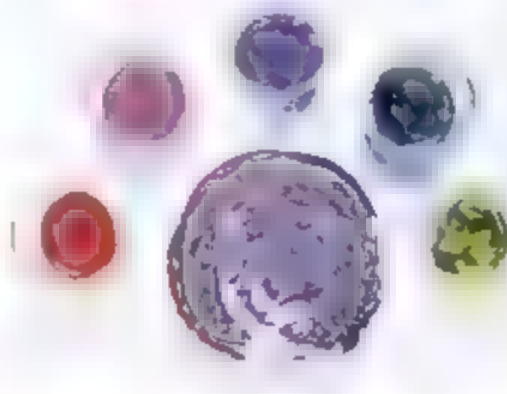
Os primeiros químicos aplicavam o termo *ácido* a substâncias que têm sabor azedo acentuado. O vinagre, por exemplo, contém ácido acético, CH_3COOH. As soluções em água das substâncias que eram chamadas de *bases* ou *álcalis* eram reconhecidas pelo gosto de sabão. Felizmente, existem maneiras menos perigosas de reconhecer ácidos e bases. Os ácidos e as bases, por exemplo, mudam a cor de certos corantes conhecidos como *indicadores* (Fig. J.1). Um dos indicadores mais conhecidos é o tornassol, um corante vegetal obtido de um líquen. Soluções de ácidos em água tornam o tornassol vermelho e as soluções de bases em água o deixam azul. Adiante (no Capítulo 12), veremos que um instrumento eletrônico conhecido como "medidor de pH" permite identificar rapidamente uma solução como ácida ou básica:

> uma leitura de pH *abaixo de* 7 (pH < 7) indica que a solução é ácida
> uma leitura *acima* de 7 (pH > 7) indica que a solução é básica

J.1 Ácidos e bases em solução em água

Os químicos debateram os conceitos de acidez e basicidade por muitos anos antes que definições precisas aparecessem. Dentre as primeiras definições úteis estava a que foi proposta pelo químico sueco Svante Arrhenius, por volta de 1884:

> Um **ácido** é um composto que contém hidrogênio e reage com a água para formar íons hidrogênio.
> Uma **base** é um composto que produz íons hidróxido na água.

FIGURA J.1 A acidez de vários produtos domésticos pode ser demonstrada adicionando-se um indicador (extrato de repolho roxo, neste caso) e observando-se a cor resultante. Vermelho indica uma solução ácida e azul, uma solução básica. Da esquerda para a direita, os produtos domésticos são suco gástrico, refrigerante à base de limão, água da torneira, detergente, e uma solução de lixívia. A cor amarela observada na solução de lixívia mostra que ela é uma base tão forte que destrói parcialmente o corante.

Chamaremos essas substâncias de **ácidos e bases de Arrhenius**. O HCl, por exemplo, é um ácido de Arrhenius, porque libera um íon hidrogênio, H^+ (um próton), quando se dissolve em água. O CH_4 não é um ácido de Arrhenius, porque não libera íons hidrogênio em água. O hidróxido de sódio é uma base de Arrhenius, porque íons OH^- passam para a solução quando ele se dissolve. A amônia também é uma base de Arrhenius, porque produz íons OH^- por reação com a água:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (1)$$

O metal sódio produz íons OH^- quando reage com a água, mas não é considerado uma base de Arrhenius, porque é um elemento e não um composto como requer a definição.

O problema com as definições de Arrhenius é que se referem a um solvente particular, a água. Quando os químicos estudaram solventes diferentes da água, como, por exemplo, a amônia líquida, encontraram algumas substâncias que mostraram o mesmo padrão de comportamento ácido-base. Um avanço importante no entendimento do conceito de ácidos e bases aconteceu em 1923, quando dois químicos trabalhando independentemente, Thomas Lowry, na Inglaterra, e Johannes Brønsted, na Dinamarca, tiveram a mesma idéia. Sua contribuição foi compreender que o processo fundamental, responsável pelas propriedades dos ácidos e bases, era a transferência de um próton (um íon hidrogênio) de uma substância para outra. A **definição de Brønsted-Lowry** para ácidos e bases é a seguinte:

Os ácidos e bases são descritos em mais detalhes no Capítulo 11.

Um ácido é um doador de prótons.
Uma base é um aceitador de prótons.

Chamamos essas substâncias de "ácidos e bases de Brønsted" ou, simplesmente, "ácidos e bases", porque a definição de Brønsted-Lowry é a definição comumente aceita hoje em dia e é a que usaremos neste livro.

Vamos tratar primeiro dos ácidos. Quando uma molécula de um ácido se dissolve em água, ela transfere um íon hidrogênio, H^+, para uma molécula de água para formar um *íon hidrônio*, H_3O^+ (1). Assim, quando o cloreto de hidrogênio, HCl, se dissolve em água, libera um íon hidrogênio e a solução resultante contém íons hidrônio e íons cloreto:

1 Íon hidrônio, H_3O^+

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Observe que, como H_2O aceita o íon hidrogênio para formar H_3O^+, a água está agindo como uma base de Brønsted.

O cloreto de hidrogênio, HCl, e o ácido nítrico, HNO_3, são ácidos de Brønsted. As moléculas dos dois compostos contêm átomos de hidrogênio que podem ser transferidos como prótons para outras substâncias. Ambos os compostos formam íons hidrônio em água. O metano, CH_4, não é um ácido de Brønsted. Embora contenha hidrogênio, não transfere íons hidrogênio facilmente para outras substâncias. O ácido acético, CH_3COOH, libera *um* íon hidrogênio (o átomo de hidrogênio do grupo carboxila, —COOH (2)) para a água e outras substâncias. Como o HCl e o HNO_3, o ácido acético é um **ácido monoprótico**, um ácido que só pode transferir um próton de cada molécula. O ácido sulfúrico, H_2SO_4, que pode liberar seus dois hidrogênios como íons – um mais facilmente do que o outro –, é um exemplo de **ácido poliprótico**, um ácido que pode doar mais de um próton de cada molécula.

2 Grupo carboxila, —COOH

O **átomo de hidrogênio ácido** de um composto é o átomo de hidrogênio que pode ser liberado como próton. É normalmente o primeiro elemento escrito na fórmula molecular, como em HCl e HNO_3. Entretanto, no caso de ácidos orgânicos, como o ácido acético, é mais informativo escrever as fórmulas para evidenciar o grupo carboxila, —COOH, e tornar mais fácil lembrar que o átomo H desse grupo de átomos é o responsável pela acidez. Assim, podemos reconhecer imediatamente pelas fórmulas moleculares que HCl, H_2CO_3 (ácido carbônico), H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e C_6H_5COOH (ácido benzóico) são ácidos em água, mas CH_4, NH_3 (amônia) e $CH_3CO_2^-$ (íon acetato) não o são. Os oxoácidos comuns, ácidos que contêm oxigênio, foram apresentados na Seção D e estão listados na Tabela D.1.

Vejamos, agora, as bases, espécies que aceitam prótons. Primeiramente, podemos ver que os íons hidróxido são bases, porque eles aceitam prótons dos ácidos para formar moléculas de água:

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq)$$

A amônia é uma base porque, como vimos na Eq. 1, ela aceita prótons da água para formar íons NH_4^+. Observe que, como a água doa um íon hidrogênio, ela está agindo como ácido de Brønsted nesta reação.

Uma nota em boa prática: No sistema de Arrhenius, o hidróxido de sódio é uma base. Do ponto de vista de Brønsted, porém, ele apenas fornece uma base, OH^-. Os químicos muitas vezes voltam-se para a definição de Arrhenius, menos geral.

Teste J.1A Quais dentre os seguintes compostos são ácidos ou bases de Brønsted em água?

[*Resposta:* (a) e (d) são ácidos; (b) não é ácido nem base; (c) fornece a base OH^-]

Teste J.1B Quais dentre os seguintes compostos são ácidos ou bases de Brønsted em água?

Ácidos são moléculas ou íons doadores de prótons. As bases são moléculas ou íons aceitadores de prótons.

J.2 Ácidos e bases fortes e fracos

Vimos, na Seção I.1, que os eletrólitos são classificados como fortes ou fracos, de acordo com sua capacidade de formar íons em solução. Os ácidos e bases são classificados de modo semelhante. Nessas definições, o termo **desprotonação** significa a perda de um próton, e o termo **protonação** significa o ganho de um próton:

Os termos *ionizado* e *dissociado* são comumente usados em lugar de "desprotonado".

Um **ácido forte** está completamente desprotonado em solução.
Um **ácido fraco** está incompletamente desprotonado em solução.
Uma **base forte** está completamente protonada em solução.
Uma **base fraca** está incompletamente protonada em solução.

Nesse contexto, "completamente desprotonado" significa que *cada* molécula ácida ou íon transferiu, como próton, seu átomo de hidrogênio acidificável para a molécula de solvente. "Completamente protonado" significa que *cada* espécie básica ganhou um próton. "Incompletamente desprotonado" ou "incompletamente protonado" significa que somente uma fração (normalmente uma fração muito pequena) de moléculas ácidas ou íons perdeu átomos de hidrogênio como prótons, ou que somente uma pequena fração de espécies básicas ganhou prótons.

Para entender a distinção entre ácidos fortes e fracos, comparemos dois ácidos. O cloreto de hidrogênio é um ácido forte em água. Uma solução de cloreto de hidrogênio em água, que chamamos de ácido clorídrico, contém íons hidrônio, íons cloreto e praticamente nenhuma molécula de HCl. Esta reação é completa:

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

FIGURA J.2 O ácido acético, como todos os ácidos carboxílicos, é um ácido fraco em água. Isso significa que suas moléculas permanecem principalmente como moléculas de ácido acético, CH_3COOH, em solução. Entretanto, uma pequena proporção de moléculas transfere um íon hidrogênio para moléculas de água para formar íons hidrônio, H_3O^+, e íons acetato, $CH_3CO_2^-$.

O ácido acético, por outro lado, é um ácido fraco em água. Somente uma pequena fração de suas moléculas sofre desprotonação, de acordo com a equação

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

e a solução contém principalmente moléculas de CH_3COOH (Fig. J.2). Na verdade, uma solução 0,1 M de $CH_3COOH(aq)$ contém somente cerca de um íon $CH_3CO_2^-$ em cada cem moléculas usadas para fazer a solução.

A Tabela J.1 lista todos os ácidos fortes comuns em água. Eles incluem três ácidos frequentemente encontrados como reagentes em laboratórios — ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico (somente a perda de um próton de cada molécula de H_2SO_4). Os ácidos, em sua maior parte, são fracos em água. Todos os ácidos carboxílicos são fracos em água.

Vejamos, agora, as bases fortes e fracas. As bases fortes comuns são os hidróxidos e óxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, como o óxido de cálcio (veja a Tabela J.1). Como vimos, os químicos se referem com frequência a esses óxidos e hidróxidos como

TABELA J.1 Ácidos e bases fortes em água

Ácidos fortes	Bases fortes
ácido bromídrico, HBr(aq)	hidróxidos do Grupo 1
ácido clorídrico, HCl(aq)	hidróxidos de metais alcalino-terrosos*
ácido iodídrico, HI(aq)	óxidos dos Grupos 1 e 2
ácido nítrico, HNO_3	
ácido clórico, $HClO_3$	
ácido perclórico, $HClO_4$	
ácido sulfúrico, H_2SO_4 (a HSO_4^-)	

* $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

"bases fortes". Quando um óxido se dissolve em água, os íons óxido, O^{2-}, recebem prótons para formar íons hidróxido:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq)$$

Os hidróxidos, como o hidróxido de sódio e o hidróxido de cálcio, são também bases fortes em água:

$$H_2O(l) + OH^-(aq) \longrightarrow OH^-(aq) + H_2O(l)$$

Portanto, embora um íon hidróxido seja uma base forte e esteja protonado em água, ele sobrevive porque a molécula de H_2O que doa um próton ao OH^- torna-se um íon hidróxido e toma seu lugar!

Todas as outras bases comuns são bases fracas em água. A amônia, por exemplo, é uma base fraca em água. Em suas soluções em água, ela permanece praticamente na forma NH_3, com apenas uma pequena proporção – menos de uma em cada cem moléculas nas concentrações usuais – como cátions NH_4^+ e ânions OH^-. Outras bases fracas comuns são as aminas, compostos com cheiro agressivo, derivadas formalmente da amônia por substituição de um ou mais de seus átomos de hidrogênio por um grupo orgânico. Assim, por exemplo, a substituição de um átomo de hidrogênio de NH_3 por um grupo metila, $-CH_3$ (3), leva à metilamina, CH_3NH_2 (4). A substituição de três átomos de hidrogênio dá a trimetilamina, $(CH_3)_3N$ (5), uma substância encontrada em peixes podres e em cachorros sujos.

3 Grupo metila, $-CH_3$

4 Metilamina, CH_3NH_2

5 Trimetilamina, $(CH_3)_3N$

Os ácidos fortes (os ácidos listados na Tabela J.1) estão completamente desprotonados em solução. Os ácidos fracos (os demais ácidos) não estão. As bases fortes (os óxidos e hidróxidos de metal listados na Tabela J.1) estão completamente protonados em solução. As bases fracas (amônia e seus derivados orgânicos, as aminas) estão parcialmente protonadas em solução.

J.3 Neutralização

A reação entre um ácido e uma base é chamada de **reação de neutralização** e o composto iônico produzido na reação é chamado de sal. A forma geral de uma reação de neutralização de um ácido forte por uma base forte em água é

ácido + hidróxido de metal ⟶ sal + água

O nome *sal* vem do sal comum de cozinha, cloreto de sódio, o produto iônico da reação entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Na reação de neutralização entre um ácido e o hidróxido de metal, o cátion do sal vem do hidróxido de metal, como NaOH, por exemplo, e o ânion vem do ácido. Outro exemplo é a reação entre ácido nítrico e hidróxido de bário:

$$2\,HNO_3(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

O nitrato de bário permanece em solução como íons Ba^{2+} e NO_3^-.

Vimos na Seção I que a mudança química essencial que ocorre em uma reação de precipitação fica mais clara quando se escreve sua equação iônica simplificada. Isso também é verdade no caso das reações de neutralização. Primeiro, escrevemos a equação iônica completa da reação de neutralização entre o ácido nítrico e o hidróxido de bário em água:

Embora os íons hidrogênio estejam sempre ligados às moléculas de água como íons hidrônio, H_3O^+, ou como espécies mais complexas, vamos escrevê-los como H^+ para simplificar. O símbolo aq significa que o íon hidrogênio está presente na forma de íon hidrônio.

$$2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Os íons comuns a ambos os lados se cancelam,

$$2\,H^+(aq) + \cancel{2\,NO_3^-(aq)} + \cancel{Ba^{2+}(aq)} + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow \cancel{Ba^{2+}(aq)} + \cancel{2\,NO_3^-(aq)} + 2\,H_2O(l)$$

e a reação iônica simplificada é:

$$2\,H^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

ou, simplesmente,

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

O resultado de *qualquer* reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte em água é a formação de água a partir de íons hidrônio e íons hidroxido.

Quando escrevemos a equação iônica simplificada da neutralização de um ácido fraco ou de uma base fraca, temos de usar a forma molecular do ácido ou base fracos, que é a espécie dominante em solução. Assim, escrevemos a equação iônica simplificada da reação do ácido fraco HCN com a base forte NaOH em água (Fig. J.3) como

FIGURA J.3 A equação iônica simplificada da neutralização de HCN, um ácido fraco, pela base forte NaOH, nos diz que o íon hidróxido extrai o íon hidrogênio de uma molécula de ácido.

$$HCN(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CN^-(aq)$$

De forma semelhante, a equação iônica simplificada da reação da base fraca amônia com o ácido forte HCl é

$$NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

Teste J.2A Que soluções ácidas e básicas você usaria para preparar o nitrato de rubídio? Escreva a equação química da neutralização.

[*Resposta:* $HNO_3(aq) + RbOH(aq) \longrightarrow RbNO_3(aq) + H_2O(l)$]

Teste J.2B Escreva a equação química da reação de neutralização que produz fosfato de cálcio.

Em uma reação de neutralização em água, um ácido reage com uma base para produzir um sal e água. O resultado da reação entre soluções de um ácido forte e uma base forte é a formação de água a partir de íons hidrônio e íons hidróxido.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Descrever as propriedades químicas dos ácidos e bases (Seção J.1).

❑ 2 Classificar as substâncias como ácidos e bases (Teste J.1).

❑ 3 Identificar ácidos e bases fortes comuns (Tabela J.1).

❑ 4 Prever o resultado de reações de neutralização e escrever suas equações químicas (Teste J.2).

EXERCÍCIOS

J.1 Identifique os seguintes compostos como um ácido ou uma base de Brønsted: (a) NH_3; (b) HBr; (c) KOH; (d) H_2SO_3; (e) $Ca(OH)_2$.

J.2 Classifique cada um dos seguintes compostos como um ácido ou uma base de Brønsted: (a) H_2SeO_4; (b) $CH_3CH_2NH_2$, um derivado da amônia; (c) HCOOH; (d) CsOH; (e) HBO_2.

J.3 Escreva a equação total, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada das seguintes reações ácido-base. Se uma substância for um ácido ou base fraca, deixe-a na forma molecular ao escrever as equações.

(a) $HF(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow$

(b) $(CH_3)_3N(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow$

(c) $LiOH(aq) + HI(aq) \longrightarrow$

J.4 Escreva a equação global, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada das seguintes reações ácido-base. Se uma substância for um ácido ou base fraca, deixe-a na forma molecular ao escrever as equações.

(a) $H_3PO_4(aq) + KOH(aq) \longrightarrow$
(O ácido fosfórico, H_3PO_4, é um ácido triprótico. Escreva a equação da reação completa com KOH.);

(b) $Ba(OH)_2(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow$

(c) $Mg(OH)_2(s) + HClO_3(aq) \longrightarrow$

J.5 Selecione um ácido e uma base para uma reação de neutralização que leve à formação de (a) brometo de potássio; (b) nitrito de zinco; (c) cianeto de cálcio, $Ca(CN)_2$; (d) fosfato de potássio. Escreva a equação balanceada de cada reação.

J.6 Identifique o sal produzido na reação de neutralização entre (a) hidróxido de potássio e ácido acético, CH_3COOH; (b) amônia e ácido fosfórico; (c) hidróxido de cálcio e ácido bromoso; (d) hidróxido de sódio e ácido sulfídrico, H_2S (ambos os átomos de H reagem). Escreva a equação iônica completa de cada reação.

J.7 Identifique o ácido e a base nas seguintes reações:

(a) $CH_3NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow CH_3NH_3^+(aq) + H_2O(l)$

(b) $CH_3NH_2(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow CH_3NH_3^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$

(c) $2\,HI(aq) + CaO(s) \longrightarrow CaI_2(aq) + H_2O(l)$

J.8 Identifique o ácido e a base nas seguintes reações:

(a) $HBrO_3(aq) + NaHCO_3(aq) \longrightarrow H_2CO_3(aq) + NaBrO_3(aq)$

(b) $(CH_3)_3N(aq) + HCl(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + Cl^-(aq)$

(c) $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq)$

J.9 Pediram-lhe que identificasse o composto X, extraído de uma planta apreendida por um guarda alfandegário. Após alguns testes, você obteve os seguintes resultados. O composto X é um sólido branco cristalino. Uma solução de X em água muda para vermelho o tornassol e conduz mal eletricidade, mesmo em altas concentrações de X. A adição de hidróxido de sódio provoca uma reação química e a solução passa a conduzir bem eletricidade. A análise elementar de X fornece a composição em percentagem de massa, que é 26,68% de C e 2,239% de H, o restante sendo oxigênio. O espectro de massas de X dá a massa molar 90,0 $g \cdot mol^{-1}$. (a) Escreva a fórmula empírica de X. (b) Escreva a fórmula molecular de X. (c) Escreva a equação química balanceada e a equação iônica simplificada da reação de X com hidróxido de sódio. (Suponha que X tem dois átomos de hidrogênio ácidos.)

J.10 (a) O fósforo branco, cuja fórmula é P_4, queima no ar para dar o composto A, no qual a percentagem em massa do fósforo é 43,64% e, o restante, oxigênio. O espectro de massas de A dá a massa molar 283,9 $g \cdot mol^{-1}$. Escreva a fórmula molecular do composto A. (b) O composto A reage com água para formar um composto B, que torna vermelho o tornassol e cuja composição em percentagem em massa é 3,087% de H e 31,60% de P, o restante sendo oxigênio. O espectro de massas de B dá a massa molar 97,99 $g \cdot mol^{-1}$. Escreva a fórmula molecular de B. (c) O composto B reage com uma solução de hidróxido de cálcio em água para formar C, um precipitado branco. Escreva equações químicas balanceadas para as reações dos itens (a), (b) e (c).

J.11 Em cada um dos seguintes sais, um dos dois, o cátion ou o ânion, é um ácido fraco ou uma base fraca. Escreva a equação química da reação de transferência do próton entre esse cátion, ou ânion, e a água.

J.12 $C_6H_5NH_3Cl$ é um sal cloreto com um cátion ácido. (a) Se 50,0 g de $C_6H_5NH_3Cl$ são dissolvidos em água para preparar 150 mL de uma solução, qual é a molaridade inicial do cátion? (b) Escreva a equação química da reação de transferência de próton do cátion para a água. Identifique o ácido e a base nessa reação.

J.13 O ânion de Na_3AsO_4 é um sal de uma base fraca que pode aceitar mais de um próton. (a) Escreva as equações químicas da transferência em sequência de prótons entre o ânion e a água. Identifique o ácido e a base em cada reação. (b) Se 35,0 g de Na_3AsO_4 são dissolvidos em água para preparar 250,0 mL de solução, quantos mols de cátions de sódio estão na solução?

J.14 O ânion do sulfito de potássio, K_2SO_3, é uma base fraca que pode aceitar mais de um próton. (a) Escreva as equações químicas da transferência em sequência de prótons entre o ânion e a água. Identifique o ácido e a base em cada reação. (b) Se 0,054 g de K_2SO_3 são dissolvidos em água para preparar 200,0 mL de solução, quantos mols de cátions de potássio estão na solução?

J.15 Os óxidos de elementos não metálicos são chamados de óxidos ácidos porque formam soluções ácidas em água. Escreva a equação química balanceada da reação de um mol de cada óxido ácido com um mol de moléculas de água para formar um oxoácido e dê nome aos ácidos formados: (a) CO_2; (b) SO_3.

J.16 Os óxidos de elementos metálicos são chamados de óxidos básicos porque formam soluções básicas em água. Escreva a equação química balanceada da reação de um mol de cada óxido básico com um mol de moléculas de água para formar um hidróxido de metal: (a) BaO; (b) Li_2O.

K REAÇÕES REDOX

As reações redox formam a terceira das classes principais das reações químicas tratadas aqui. Elas são extraordinariamente versáteis. Muitas reações comuns, como a combustão, a corrosão, a fotossíntese, o metabolismo dos alimentos e a extração de metais de minérios, parecem completamente diferentes, mas, ao examinar essas reações em nível molecular, sob a óptica de um químico, pode-se ver que elas são exemplos de um único tipo de processo.

FIGURA K.1 Exemplo de uma reação de oxidação: o magnésio queima com chama brilhante no ar. O magnésio se oxida tão facilmente que também queima com chama brilhante na água e no dióxido de carbono. É por isso que os incêndios que envolvem magnésio são muito difíceis de apagar.

K.1 Oxidação e redução

Examinemos algumas reações para ver o que elas têm em comum. Vejamos, em primeiro lugar, a reação entre magnésio e oxigênio, que produz óxido de magnésio (Fig. K.1). Essa é a reação usada em fogos de artifício, para produzir faíscas brancas. Ela é também usada, menos agradavelmente, em munição traçadora e em dispositivos incendiários. A reação entre o magnésio e o oxigênio é um exemplo clássico de *reação de oxidação*, que, no sentido original do termo, significa "reação com o oxigênio". Durante a reação, os átomos Mg do magnésio sólido perdem elétrons para formar íons Mg^{2+} e os átomos de O do oxigênio molecular ganham elétrons para formar íons O^{2-}:

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Mg^{2+}(s) + 2\,O^{2-}(s), \text{ como } 2\,MgO(s)$$

Uma reação semelhante acontece quando magnésio reage com cloro para produzir cloreto de magnésio:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Mg^{2+}(s) + 2\,Cl^-(s), \text{ como } MgCl_2(s)$$

Como o *padrão* da reação é o mesmo, faz sentido interpretar a segunda reação como uma "oxidação" do magnésio, embora o oxigênio não esteja envolvido. Nos dois casos, há o aspecto comum da perda de elétrons do magnésio e sua transferência para outro reagente. A transferência de elétrons de uma espécie para outra é hoje reconhecida como a etapa essencial da oxidação e os químicos definem **oxidação** como sendo a perda de elétrons, desconsiderando as espécies para as quais os elétrons migram.

Podemos reconhecer, com frequência, a perda de elétrons observando o aumento da carga de uma espécie. Essa regra também se aplica a ânions, como na oxidação dos íons brometo (carga -1) a bromo (carga 0), como ocorre em uma reação usada comercialmente para a obtenção de bromo (Fig. K.2):

$$2\,NaBr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s) + Br_2(l)$$

Aqui, o íon brometo (como brometo de sódio) é oxidado a bromo pelo gás cloro.

O nome *redução* referia-se, originalmente, à extração de um metal de seu óxido, comumente pela reação com hidrogênio, carbono ou monóxido de carbono. Um exemplo é a redução do óxido de ferro(III) pelo monóxido de carbono usada na produção de aço:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

FIGURA K.2 Quando se borbulha cloro em uma solução de íons brometo, ele os oxida a bromo, e a solução passa a marrom-avermelhado.

Nessa reação, um óxido de um elemento converte-se no elemento livre, o oposto da oxidação. Na redução do óxido de ferro(III), os íons Fe^{3+} presentes em Fe_2O_3 são convertidos em átomos de Fe, com carga zero, ao ganhar elétrons para neutralizar as cargas positivas. Este é o padrão comum a todas as reduções: em uma **redução**, um átomo *ganha* elétrons de outra espécie. Sempre que a carga de uma espécie diminui (como de Fe^{3+} a Fe), dizemos que houve redução. A mesma regra se aplica se a carga é negativa. Assim, quando cloro converte-se em íons cloro na reação

$$2\,NaBr(s) + Cl_2(g)\; 2\,NaCl(s) + Br_2(l)$$

a carga diminui de 0 (em Cl_2) a −1 (em Cl^-) e dizemos que o cloro se reduziu.

Teste K.1A Identifique as espécies que foram oxidadas ou reduzidas na reação $3\,Ag^+(aq) + Al(s) \longrightarrow 3\,Ag(s) + Al^{3+}(aq)$.

[***Resposta:*** Al(s) se oxidou e $Ag^+(aq)$ se reduziu]

Teste K.1B Identifique as espécies que foram oxidadas ou reduzidas na reação $2\,Cu^+(aq) + I_2(s) \longrightarrow 2\,Cu^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$.

Vimos que a oxidação é o processo de perda de elétrons e a redução, o de ganho de elétrons. Ora, os elétrons são partículas reais e não podem ser "perdidos"; portanto, *sempre que, em uma reação, uma espécie se oxida, outra tem de se reduzir*. Considerar a oxidação e a redução separadamente é como bater palmas com uma só mão: uma transferência precisa ocorrer juntamente com a outra, para que a reação possa acontecer. Por isso, na reação entre cloro e brometo de sódio, os íons brometo são oxidados e as moléculas de cloro são reduzidas. Como a oxidação e a redução estão sempre juntas, os químicos utilizam o termo **reações redox**, isto é, reações de oxidação-redução, sem separar as reações de oxidação das reações de redução.

Oxidação é a perda de elétrons, redução é o ganho de elétrons. A reação redox é a combinação de oxidação e redução.

K.2 Números de oxidação: seguindo os elétrons

Nós reconhecemos as reações redox observando se os elétrons migraram de uma espécie a outra. No caso de íons monoatômicos, a perda ou o ganho de elétrons é fácil de identificar, porque podemos monitorar as cargas das espécies. Por isso, quando íons Br^- se convertem em átomos de bromo (que formam as moléculas de Br_2), sabemos que cada íon Br^- perdeu um elétron e, portanto, foi oxidado. Quando O_2 forma íons óxido, O^{2-}, sabemos que o oxigênio ganha elétrons e, portanto, foi reduzido. A dificuldade aparece quando a transferência de elétrons é acompanhada pela transferência de átomos. O gás cloro, Cl_2, por exemplo, é oxidado ou é reduzido quando se converte em íons hipoclorito, ClO^-?

Os químicos encontraram uma maneira de seguir o caminho dos elétrons atribuindo um "número de oxidação" a cada elemento. O **número de oxidação**, N_{ox}, é definido do seguinte modo:

O conceito de número de oxidação foi visto na Seção D.

A oxidação corresponde ao *aumento* do número de oxidação.
A redução corresponde à *diminuição* do número de oxidação.

Uma reação redox, portanto, é qualquer reação na qual os números de oxidação se alteram.

O número de oxidação de um elemento em um íon monoatômico é igual a sua carga. Assim, o número de oxidação do magnésio é +2 nos íons Mg^{2+} e o número de oxidação do cloro é −1 nos íons Cl^-. O número de oxidação de um elemento na forma elementar é 0. Por isso, o metal magnésio tem número de oxidação 0 e o cloro nas moléculas de Cl_2 também. Quando o magnésio se combina com o cloro, os números de oxidação mudam:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$$

Pode-se ver que o magnésio se oxidou e o cloro se reduziu. De forma semelhante, na reação entre o brometo de sódio e o cloro,

$$2\,NaBr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s) + Br_2(l)$$

Nessa reação, o bromo se oxida e o cloro se reduz, mas os íons sódio não se alteram.

Quando um elemento participa de um composto ou íon poliatômico, fixamos seu número de oxidação usando o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas K.1.

Uma nota em boa prática: Você ouvirá os químicos falarem em "números de oxidação" e em "estados de oxidação". O *número* de oxidação é o número fixado de acordo com as regras mencionadas na Caixa de Ferramentas K.1. O *estado de oxidação* é a condição real de uma espécie com um dado número de oxidação. Então, um elemento *tem* certo número de oxidação e *está* no estado de oxidação correspondente. Por exemplo, Mg^{2+} está no estado de oxidação +2 do magnésio e, neste estado, o magnésio tem número de oxidação +2.

CAIXA DE FERRAMENTAS K.1 Como atribuir os números de oxidação

BASE CONCEITUAL

Para atribuir um número de oxidação a um elemento, imaginamos que os átomos de uma molécula, fórmula unitária ou íon poliatômico estão na forma iônica (mesmo que não seja o caso). O número de oxidação é, então, a carga de cada "íon". O "ânion" normalmente é oxigênio como O^{2-} ou o elemento mais à direita na Tabela Periódica (na verdade, o elemento mais *eletronegativo*; veja a Seção 2.12). Depois, atribuímos aos demais átomos cargas que balanceiam a carga dos "ânions".

PROCEDIMENTO

Para atribuir um número de oxidação a um elemento, começamos com duas regras simples:

1 O número de oxidação de um elemento não combinado com outros elementos é zero.
2 A soma dos números de oxidação de todos os átomos em uma espécie é igual a sua carga total.

Os números de oxidação dos elementos nos compostos que vamos encontrar neste estágio do texto são atribuídos usando-se estas duas regras em conjunto com os seguintes valores específicos:

- O número de oxidação do hidrogênio é +1 quando combinado com não metais e −1 em combinação com metais.
- O número de oxidação dos elementos dos Grupos 1 e 2 é igual ao número do seu grupo.
- O número de oxidação de todos os halogênios é −1, exceto quando o halogênio está combinado com o oxigênio ou outro halogênio mais alto do grupo. O número de oxidação do flúor é −1 em todos seus compostos.
- O número de oxidação do oxigênio é −2 na maior parte de seus compostos. As exceções são seus compostos com flúor (caso em que vale a regra anterior) e em peróxidos (O_2^{2-}), superóxidos (O_2^-) e ozonídeos (O_3^-), nos quais valem as duas primeiras regras.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo K.1.

EXEMPLO K.1

Determinação de números de oxidação

A conversão de SO_2 em SO_4^{2-} é uma oxidação ou uma redução?

Antecipe Embora o produto tenha adquirido uma carga negativa, sugerindo redução, ele também adquiriu dois átomos de O; logo, podemos antecipar que no total a conversão é uma oxidação.

PLANEJE O processo é de oxidação se o número de oxidação do enxofre aumentar e de redução, se diminuir. Precisamos determinar os números de oxidação do enxofre em SO_2 e em SO_4^{2-} e compará-los. Em cada caso, representamos o número de oxidação do enxofre por $N_{ox}(S)$ e resolvemos para $N_{ox}(S)$ após usar as regras da Caixa de Ferramentas K.1. O número de oxidação do oxigênio é −2 em ambos os compostos.

RESOLVA SO_2. Pela regra 2, a soma dos números de oxidação dos átomos no composto deve ser 0:

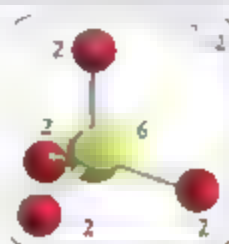
$$N_{ox}(S) + 2N_{ox}(O) = 0$$

$$N_{ox}(S) + [2 \times (-2)] = 0$$

Portanto, o número de oxidação do enxofre em SO_2 é +4.

SO_4^{2-}. Pela regra 2, a soma dos números de oxidação dos átomos no íon é −2, então,

$$N_{ox}(S) + 4N_{ox}(O) = -2$$

$$N_{ox}(S) + [4 \times (-2)] = -2$$

Portanto, o número de oxidação do enxofre no SO_4^{2-} é +6.

Avalie Conclui-se que o enxofre está mais oxidado no íon sulfato do que no dióxido de enxofre. Como suspeitamos, a conversão de SO_2 em SO_4^{2-} é uma oxidação.

Teste K.2A Encontre os números de oxidação do enxofre, do fósforo e do cloro em (a) H_2S; (b) P_4O_6; (c) ClO^-.

[***Resposta:*** (a) −2; (b) +3; (c) +1]

Teste K.2B Encontre os números de oxidação do enxofre, do nitrogênio e do cloro em (a) SO_3^{2-}; (b) NO_2^-; (c) $HClO_3$.

A oxidação aumenta o número de oxidação de um elemento. A redução diminui o número de oxidação do elemento. Os números de oxidação são atribuídos segundo as regras da Caixa de Ferramentas K.1.

K.3 Oxidantes e redutores

A espécie que *provoca* oxidação em uma reação redox é chamada de **agente oxidante** (ou, simplesmente, "oxidante"). Ao agir, o oxidante aceita os elétrons liberados pelas espécies que se oxidam. Em outras palavras, o oxidante contém um elemento no qual o número de oxidação *diminui* (Fig. K.3). Isto é,

FIGURA K.3 O agente oxidante (em baixo) é a espécie que contém o elemento cujo número de oxidação diminui. Aqui, vemos como o número de oxidação da espécie em cima aumenta quando o agente oxidante ganha elétrons.

- O oxidante em uma reação redox é a espécie que promove a oxidação e é reduzida no processo.

Por exemplo, o oxigênio remove elétrons do magnésio. Como o oxigênio aceita esses elétrons, seu número de oxidação diminui de 0 a −2 (uma redução). O oxigênio é, portanto, o oxidante nessa reação. Os oxidantes podem ser elementos, íons ou compostos.

A espécie que promove a redução é chamada de **agente redutor** (ou, simplesmente, "redutor"). Como o redutor fornece os elétrons para a espécie que está sendo reduzida, ele perde elétrons. Isto é, o redutor contém um elemento no qual o número de oxidação *aumenta* (Fig. K.4). Em outras palavras,

FIGURA K.4 O agente redutor (embaixo) é a espécie que contém o elemento cujo número de oxidação aumenta. Aqui, vemos como o número de oxidação da espécie em cima diminui quando o agente redutor perde elétrons.

- O agente redutor em uma reação redox é a espécie que provoca a redução e é oxidada no processo.

Por exemplo, quando o metal magnésio fornece elétrons ao oxigênio (reduzindo os átomos de oxigênio), os átomos de magnésio perdem elétrons e o número de oxidação do magnésio aumenta de 0 a +2 (uma oxidação). Ele é o redutor na reação entre o magnésio e o oxigênio.

Para identificar o redutor e o oxidante em uma reação redox, é necessário comparar os números de oxidação dos elementos antes e depois da reação, para ver o que mudou. O reagente que contém um elemento que é reduzido na reação é o agente oxidante, e o reagente que contém um elemento que é oxidado é o agente redutor. Por exemplo, quando um pedaço de zinco é colocado em uma solução de cobre(II) (Fig. K.5), a reação é

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

O número de oxidação do zinco aumenta de 0 a +2 (oxidação) e o do cobre diminui de +2 a 0 (redução). Portanto, como o zinco se oxida, o metal zinco é o redutor nessa reação e, como o cobre se reduz, o íon cobre(II) é o oxidante.

EXEMPLO K.2

Identificação dos oxidantes e redutores

Identifique o oxidante e o redutor na seguinte reação:

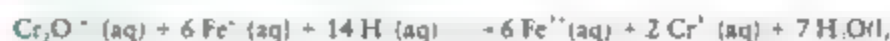
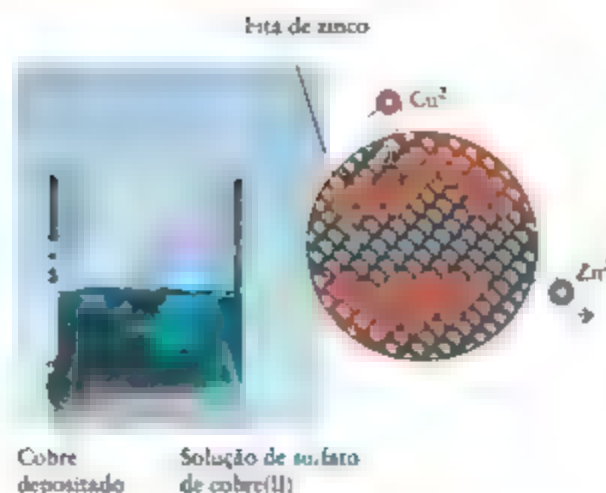
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\,Fe^{2+}(aq) + 14\,H^+(aq) \longrightarrow 6\,Fe^{3+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$$

Continua →

FIGURA K.5 Quando uma fita de zinco é colocada em uma solução que contém íons Cu^{2+}, a solução azul lentamente se descora e o metal cobre deposita-se sobre o zinco. A expansão mostra que, nessa reação redox, o metal zinco reduz os íons Cu^{2+} ao metal cobre e os íons Cu^{2+} oxidam o metal zinco a íons Zn^{2+}.

EXEMPLO K.2 Continuação

Antecipe Como a carga do cátion ferro aumentou, ele está sendo oxidado e esperamos que ele seja o agente redutor. Outra pista é que uma espécie com muitos átomos de O deve agir como agente oxidante; logo, devemos esperar que o dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) seja o agente oxidante.

PLANEJE Primeiro, determine os números de oxidação dos elementos que participam da reação. O oxidante é a espécie que contém um elemento que se reduz. O redutor é a espécie que contém um elemento que se oxida.

RESOLVA Os números de oxidação de H e de O não mudaram, logo nos concentraremos em Cr e Fe.

Determine os números de oxidação do crômio.

Como reagente (em $Cr_2O_7^{2-}$): Façamos o número de oxidação do Cr igual a $N_{ox}(Cr)$. Temos, então,

$$2N_{ox}(Cr) + [7 \times (-2)] = -2, \quad \text{ou} \quad 2N_{ox}(Cr) - 14 = -2$$

O número de oxidação do Cr em $Cr_2O_7^{2-}$ é +6.
Como um produto (como Cr^{3+}): o número de oxidação é +3.

Decida se Cr se oxida ou se reduz.

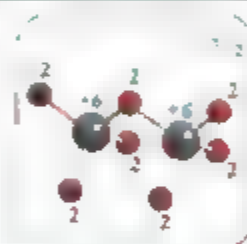
Como $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2\ Cr^{3+}$, o número de oxidação de Cr diminui de +6 a +3, logo, Cr se reduz e o íon dicromato é o oxidante.

Determine os números de oxidação do ferro.

Como reagente (Fe^{2+}): o número de oxidação é +2.
Como produto (Fe^{3+}): o número de oxidação é +3.

Decida se Fe se oxida ou se reduz.

O número de oxidação do Fe aumenta de +2 a +3; logo, o Fe se oxida e o íon ferro(II) é o redutor.

Avalie Como antecipamos, o íon dicromato é o agente oxidante e Fe^{2+} é o agente redutor. O íon dicromato em meio ácido é um agente oxidante comum de laboratório.

Teste K.3A No processo de Claus usado na recuperação de enxofre do gás natural e do petróleo, o sulfeto de hidrogênio, H_2S, reage com dióxido de enxofre, SO_2, para formar enxofre elementar e água: $2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$. Identifique o oxidante e o redutor.

[*Resposta:* SO_2 é o oxidante e H_2S é o redutor]

Teste K.3B Quando o ácido sulfúrico reage com iodeto de sódio formam-se iodato de sódio e dióxido de enxofre. Identifique o oxidante e o redutor nessa reação.

A oxidação é produzida por um agente oxidante, uma espécie que contém um elemento que se reduz. A redução é produzida por um agente redutor, uma espécie que contém um elemento que se oxida.

K.4 Balanceamento de equações redox simples

Como os elétrons não podem ser perdidos nem criados em uma reação química, todos os elétrons perdidos pela espécie que está sendo oxidada se transferem para a espécie que está sendo reduzida. Como os elétrons têm carga, a carga total dos reagentes deve ser igual à carga total dos produtos. Assim, ao balancear a equação química de uma reação redox, temos de balancear as cargas e os átomos.

Vejamos, por exemplo, a equação iônica simplificada da oxidação do metal cobre a íons cobre(II) pelos íons prata (Fig. K.6):

$$Cu(s) + Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Ag(s)$$ ⚠

À primeira vista, a equação parece estar balanceada, porque o número de átomos de cada espécie é o mesmo nos dois lados. Entretanto, a carga total dos produtos é diferente da dos reagentes. Cada átomo de cobre perdeu dois elétrons e cada átomo de prata ganhou só um. Para balancear os elétrons, é preciso balancear a carga e escrever

$$Cu(s) + 2\,Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

Teste K.4A Quando o metal estanho é colocado em contato com uma solução de íons Fe^{3+}, ele reduz o ferro a ferro(II) e se oxida a íons estanho(II). Escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta:* $Sn(s) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq)$]

Teste K.4B Os íons cério(IV), em água, oxidam íons iodeto a iodo diatômico sólido e se reduzem a íons cério(III). Escreva a equação iônica simplificada da reação.

Algumas reações redox, particularmente as que envolvem oxoânions, têm equações químicas complexas que requerem procedimentos especiais para o balanceamento. Encontraremos exemplos no Capítulo 13 e veremos, então, como balanceá-las.

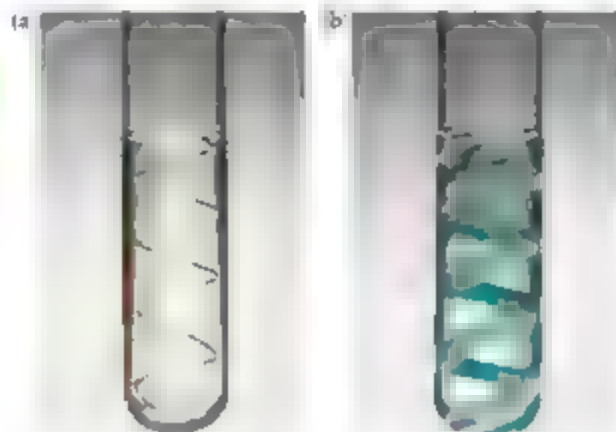
No balanceamento de uma equação química de uma reação redox que envolve íons, a carga total de cada lado também deve estar balanceada.

Animação K.6

FIGURA K.6 (a) Uma solução de nitrato de prata é incolor. (b) Algum tempo depois de um fio de cobre ser mergulhado nela, a solução adquire a cor azul do cobre(II) e formam-se cristais do metal prata na superfície do fio.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Determinar o número de oxidação de um elemento (Caixa de Ferramentas K.1 e Exemplo K.1).

❑ 2 Identificar o oxidante e o redutor em uma reação (Exemplo K.2).

❑ 3 Escrever e balancear as equações químicas de reações redox simples (Teste K.4).

EXERCÍCIOS

K.1 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações redox simplificadas:

(a) $NO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow N_2O(g) + O_2(g)$

(b) $S_8(s) + Na(s) \longrightarrow Na_2S(s)$

(c) $Cr^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$

(d) $As(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AsCl_3(l)$

K.2 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações redox simplificadas:

(a) $Hg^{2+}(aq) + Fe(s) \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$

(b) $Pt^{4+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Pt^{2+}(aq) + H^+(aq)$

(c) $Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Fe(s) + Al_2O_3(s)$

(d) $La(s) + Br_2(l) \longrightarrow LaBr_3(s)$

K.3 Escreva as equações balanceadas para as seguintes reações redox:

(a) Deslocamento do íon cobre(II) de uma solução pelo metal magnésio: $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$

(b) Formação do íon ferro(III) na seguinte reação: $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$

(c) Síntese do cloreto de hidrogênio a partir de seus elementos: $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow HCl(g)$

(d) Formação de ferrugem (uma equação simplificada): $Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$

K.4 Determine o número de oxidação do elemento em itálico nos seguintes compostos: (a) $\mathit{S}OCl_2$; (b) $\mathit{Se}O_2$; (c) N_2O_5; (d) $\mathit{N}O_2$; (e) $H\mathit{Br}O_2$; (f) $\mathit{Xe}F_3$.

K.5 Determine o número de oxidação do elemento em itálico nos seguintes compostos: (a) $H_4\mathit{Si}O_4$; (b) $\mathit{Sn}O_2$; (c) N_2H_4; (d) P_4O_{10}; (e) S_2Cl_2; (f) P_4.

K.6 Identifique o número de oxidação do elemento em itálico em cada íon: (a) $\mathit{As}O_4^{3-}$; (b) $\mathit{N}_2O_2^{2-}$; (c) $\mathit{S}_2O_4^{2-}$; (d) $\mathit{Ti}F_6^{2-}$; (e) $\mathit{I}F_4^{+}$.

K.7 Identifique o número de oxidação do elemento em itálico em cada íon: (a) $\mathit{Zn}(OH)_4^{2-}$; (b) $\mathit{Pd}Cl_4^{2-}$; (c) $\mathit{U}O_2^{2+}$; (d) $\mathit{Si}F_6^{2-}$; (e) $\mathit{I}O^-$.

K.8 Alguns compostos de hidrogênio e oxigênio são exceções da observação comum de que H tem número de oxidação +1 e O tem número de oxidação −2. Considerando que cada metal tem o número de oxidação de seu íon mais comum, encontre os números de oxidação de H e O nos seguintes compostos: (a) KO_2; (b) $LiAlH_4$; (c) Na_2O_2; (d) NaH; (e) KO_3.

K.9 Identifique pela variação dos números de oxidação, nas seguintes reações redox, a substância oxidada e a substância reduzida:

(a) $CH_3OH(aq) + O_2(g) \longrightarrow HCOOH(aq) + H_2O(l)$

(b) $2\ MoCl_5(s) + 5\ Na_2S(s) \longrightarrow 2\ MoS_2(s) + 10\ NaCl(s) + S(s)$

(c) $3\ Tl^+(aq) \longrightarrow 2\ Tl(s) + Tl^{3+}(aq)$

K.10 Use os números de oxidação para identificar, em cada uma das seguintes reações, a substância oxidada e a substância reduzida.

(a) Produção de iodo a partir da água do mar:
$Cl_2(g) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\ Cl^-(aq)$

(b) Reação de preparação de um alvejante:
$Cl_2(g) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + NaOCl(aq) + H_2O(l)$

(c) Reação de destruição do ozônio na estratosfera:
$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

K.11 Qual destes você esperaria que fosse o oxidante mais forte? Explique seu raciocínio. (a) Cl_2 ou Cl^-; (b) N_2O_4 ou N_2O.

K.12 Qual destes você esperaria que fosse o oxidante mais forte? Explique seu raciocínio. (a) $NaClO_2$ ou NaClO; (b) $Cr_2O_7^{2-}$ ou Cr^{3+}.

K.13 Identifique o oxidante e o redutor em cada uma das seguintes reações:

(a) $Zn(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$, um método simples de preparar o gás H_2 em laboratório

(b) $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$, uma reação usada para produzir enxofre a partir de sulfeto de hidrogênio, o "gás azedo" do gás natural

(c) $B_2O_3(s) + 3\ Mg(s) \longrightarrow 2\ B(s) + 3\ MgO(s)$, um método de preparação do boro elementar

K.14 Identifique o oxidante e o redutor em cada uma das seguintes reações:

(a) $2\ Al(l) + Cr_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\ Cr(l)$, um exemplo de uma reação termita usada para a obtenção de alguns metais a partir e seus minérios

(b) $6\ Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\ Li_3N(s)$, uma reação que mostra a semelhança entre o lítio e o magnésio

(c) $2\ Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\ SiO_2(s) + 10\ C(s) \longrightarrow P_4(g) + 6\ CaSiO_3(s) + 10\ CO(g)$, uma reação de preparação do elemento fósforo

K.15 Para cada uma das seguintes reações incompletas, você escolheria um oxidante ou um redutor para fazer as conversões?

(a) $ClO_4^-(aq) \longrightarrow ClO_2(g)$

(b) $SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow SO_2(g)$

K.16 Para cada uma das seguintes reações incompletas, você escolheria um oxidante ou um redutor para fazer as conversões?

(a) $H_3PO_3(aq) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$

(b) CH_3CH_2OH (etanol) $\longrightarrow CH_3CH_2COOH$ (ácido acético)

K.17 O processo de Sabatier tem sido usado para remover CO_2 de atmosferas artificiais, como as de submarinos e espaçonaves. Uma vantagem é que ele produz metano, CH_4, que pode ser usado como combustível e água que pode ser reutilizada. Balanceie a equação do processo e identifique o tipo de reação: $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$.

K.18 A produção industrial do metal sódio e do gás cloro usa o processo de Downs, a eletrólise do cloreto de sódio fundido (Capítulo 13). Escreva uma equação balanceada para a produção dos dois elementos a partir do cloreto de sódio fundido. Que elemento é produzido pela oxidação? E pela redução?

K.19 Identifique o oxidante e o redutor em cada uma das seguintes reações:

(a) Produção do metal tungstênio a partir de seu óxido:
$WO_3(s) + 3\ H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\ H_2O(l)$

(b) Produção de gás hidrogênio em laboratório:
$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2(g) + MgCl_2(aq)$

(c) Produção do metal estanho a partir do óxido de estanho(IV):
$SnO_2(s) + 2\ C(s) \xrightarrow{\Delta} Sn(l) + 2\ CO(g)$

(d) Uma reação usada na propulsão de foguetes:
$2\ N_2H_4(g) + N_2O_4(g) \longrightarrow 3\ N_2(g) + 4\ H_2O(g)$

K.20 Classifique as seguintes reações como de precipitação, neutralização ácido-base ou redox. Se for uma reação de precipitação, escreva a equação iônica. Se for uma reação de neutralização, identifique o ácido e a base. Se for uma reação redox, identifique o oxidante e o redutor.

(a) Reação usada para medir a concentração de monóxido de carbono em um fluxo de gás: $5\ CO(g) + I_2O_5(s) \longrightarrow I_2(s) + 5\ CO_2(g)$

(b) Teste para medir a quantidade de iodo em uma amostra:
$I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

(c) Teste para íons brometo em solução:
$AgNO_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow AgBr(s) + NO_3^-(aq)$

(d) Aquecimento do tetrafluoreto de urânio com magnésio, um dos estágios da purificação do metal urânio:
$UF_4(g) + 2\ Mg(s) \xrightarrow{\Delta} U(s) + 2\ MgF_2(s)$

K.21 O nitrogênio do ar de um foguete interplanetário perde-se gradualmente por vazamento e tem de ser substituído. Uma das maneiras é guardar nitrogênio na forma de hidrazina, $N_2H_4(l)$, que libera nitrogênio com facilidade por aquecimento. A amônia produzida pode ser ainda processada para dar mais nitrogênio. (a) Balanceie a equação. (b) Dê o número de oxidação do nitrogênio em cada composto. (c) Identifique o agente oxidante e o agente redutor. (d) Considerando que 28 g do gás nitrogênio ocupam 24 L na temperatura e na pressão normal, que volume de gás nitrogênio pode ser obtido de 1,0 L de hidrazina? (A densidade da hidrazina é 1,004 $g \cdot cm^{-3}$ na temperatura normal.)

K.22 (a) Determine e organize em uma tabela os números de oxidação máximos (mais positivo) e mínimos (mais negativos) dos elementos dos primeiros sete grupos principais. *Sugestão:* Números máximos de oxidação são encontrados com frequência no oxoânion que tem o maior número de átomos de oxigênio. Para os números mínimos de oxidação, consulte a Fig. C.7. (b) Descreva as tendências que você encontrou nos dados.

K.23 Uma mistura de 5,00 g de $Cr(NO_3)_2$ e 6,00 g de $CuSO_4$ é dissolvida em água para a preparação de 250,0 mL de uma solução na qual os cátions reagem. Na reação forma-se o metal cobre e cada íon crômio perde um elétron. (a) Escreva a equação iônica simplificada. (b) Qual é o número de elétrons transferido na equação balanceada escrita com os menores coeficientes inteiros? (c) Quais são as concentrações molares dos dois ânions na solução final?

K.24 As manchas da prataria são Ag_2S. (a) Quando a prataria fica manchada, o metal foi oxidado ou reduzido? Responda essa questão usando os números de oxidação. (b) Se uma barra de prata é coberta com 5,0 g de sulfeto de prata, que quantidade (em mols) de átomos de prata foi oxidada ou reduzida? (c) Que quantidade (em mols) de elétrons foi transferida em (b)?

K.25 As seguintes reações redox são importantes no refino de certos elementos. Balanceie as equações e, em cada caso, escreva o nome da fonte do elemento (em negrito) e o estado de oxidação do elemento que está sendo extraído daquele composto.

(a) $\mathbf{SiCl_4}(l) + H_2(g) \longrightarrow Si(s) + HCl(g)$

(b) $\mathbf{SnO_2}(s) + C(s) \xrightarrow{1200\,°C} Sn(l) + CO_2$

(c) $\mathbf{V_2O_5}(s) + Ca(l) \xrightarrow{\Delta} V(s) + CaO(s)$

(d) $\mathbf{B_2O_3}(s) + Mg(s) \longrightarrow B(s) + MgO(s)$

K.26 Balanceie as seguintes equações e identifique os oxidantes e os redutores em cada uma delas:

(a) $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

(b) $ClO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow Cl_2O_6(l) + O_2(g)$

(c) $Cl_2(g) + F_2(g) \longrightarrow ClF_3(g)$

K.27 Balanceie as seguintes equações e identifique os oxidantes e os redutores em cada uma delas:

(a) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + HCl(aq)$

(b) $NaClO_3(aq) + SO_2(g) + H_2SO_4(aq, \text{diluído}) \longrightarrow NaHSO_4(aq) + ClO_2(g)$

(c) $CuI(aq) \longrightarrow Cu(s) + I_2(s)$

L ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES

A química é parte das ciências físicas, o que significa que ela usa procedimentos quantitativos além dos conceitos qualitativos. Um dos procedimentos quantitativos mais fundamentais em química é a predição das massas de substâncias e volumes de soluções envolvidos nas reações químicas. Tratamos, aqui, destes procedimentos e os encontraremos novamente em todo o texto.

Algumas vezes precisamos saber que quantidade de produto esperar em uma reação ou quanto reagente precisamos utilizar para fabricar a quantidade desejada de produto. Para fazer esse tipo de cálculo, precisamos analisar o lado quantitativo das reações químicas, chamado de **estequiometria das reações**. A chave da estequiometria das reações é a equação química balanceada. Vimos, na Seção H, que um coeficiente estequiométrico de uma reação química informa a quantidade relativa (número de mols) de uma substância que reage ou é produzida. Assim, os coeficientes estequiométricos de

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

nos dizem que, quando 1 mol de N_2 reage, 3 mols de H_2 são consumidos e produzem-se 2 mols de NH_3. Resumimos essa informação escrevendo

$$1\ \text{mol de}\ N_2 \simeq 3\ \text{mols de}\ H_2 \qquad 1\ \text{mol de}\ N_2 \simeq 2\ \text{mols de}\ NH_3$$

FIGURA L.1 Um técnico estuda uma célula a combustível de hidrogênio-oxigênio, muito leve e eficiente, do tipo usado no ônibus espacial. As três células a combustível fornecem eletricidade e água potável para o suporte da vida. Como elas não têm partes móveis, têm vida útil muito longa.

O sinal $\simeq$ é lido como "é quimicamente equivalente a" e essas expressões são chamadas de **relações estequiométricas**. O termo *quimicamente equivalente* refere-se a uma reação química específica, e em geral reações diferentes dão relações estequiométricas diferentes.

L.1 Predições mol a mol

A estequiometria tem aplicações práticas importantes, como a predição da quantidade de produto que se forma em uma reação. Na célula a combustível de um ônibus espacial, por exemplo, oxigênio reage com hidrogênio para produzir água, que é essencial à vida (Fig. L.1). Vejamos os cálculos que os projetistas da missão teriam de fazer para descobrir a quantidade de água formada quando 0,25 mol de O_2 reage com o gás hidrogênio.

Primeiro, escrevemos a equação química da reação:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Em seguida, resumimos a informação de que 1 mol de O_2 reage para formar 2 mol de H_2O, escrevendo a relação estequiométrica entre o oxigênio (a substância dada) e a água (a substância desejada):

$$1 \text{ mol de } O_2 \simeq 2 \text{ mols de } H_2O$$

Depois, usamos a relação estequiométrica para obter o fator de conversão que relaciona as duas substâncias:

$$\frac{\text{Substância desejada}}{\text{Substância dada}} = \frac{2 \text{ mols de } H_2O}{1 \text{ mol de } O_2}$$

Os coeficientes estequiométricos são números exatos; logo, eles não limitam os algarismos significativos dos cálculos estequiométricos. Veja o Apêndice 1C.

Este fator, comumente chamado de **razão molar** da reação, permite relacionar a quantidade de moléculas de O_2 à quantidade de moléculas de H_2O produzidas. A razão molar é usada da mesma maneira que o fator de conversão de unidades, como ilustrado no Apêndice 1B:

$$\text{Quantidade de } H_2O \text{ produzida (mols)} = (0{,}25 \text{ mols de } O_2) \times \frac{2 \text{ mols de } H_2O}{1 \text{ mol de } O_2}$$

$$= 0{,}50 \text{ mols de } H_2O$$

Observe que a unidade *mol* e as espécies (neste caso, moléculas de O_2) se cancelam. A estratégia geral para esse tipo de cálculo está resumida no diagrama (1).

1

Teste L.1A Que quantidade de NH_3 é produzida a partir de 2,0 mols de H_2 na reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$?

[*Resposta:* 1,3 mol de NH_3]

Teste L.1B Que quantidade de átomos de Fe pode ser extraída de 25 mols de Fe_3O_4?

A equação química balanceada de uma reação é usada para estabelecer a razão molar, o fator usado para converter a quantidade de uma substância na quantidade de outra.

L.2 Predições massa a massa

Para determinar a massa de produto que pode ser formada a partir da massa conhecida de um reagente, primeiramente convertemos a quantidade em gramas de reagente em mols e aplicamos a razão molar da equação balanceada para, depois, converter os mols de produto formados em gramas. São, essencialmente, três etapas:

Na Seção L.1, por exemplo, vimos que 0,50 mol de H_2O pode ser produzido a partir de 0,25 mol de O_2. Se queremos saber que massa de água pode ser produzida, podemos usar a massa molar da água para converter esta quantidade em massa usando $m = nM$:

$$\text{Massa de } H_2O \text{ produzida (g)} = (0{,}50 \text{ mols de } H_2O) \times (18{,}02 \text{ g}\cdot(\text{mol } H_2O)^{-1}) = 9{,}0 \text{ g}$$

CAIXA DE FERRAMENTAS L.1 Como fazer cálculos massa a massa

BASE CONCEITUAL

Uma equação química estabelece as relações entre as quantidades (em mols) de cada reagente ou produto. Podemos usar as massas molares como fatores de conversão para expressar essas relações em termos de massas.

PROCEDIMENTO

O procedimento geral para fazer os cálculos massa a massa, resumido no diagrama (2), exige que escrevamos primeiro a equação química balanceada da reação. Depois, fazemos os seguintes cálculos:

Etapa 1 Converta a massa conhecida, em gramas, de uma substância (A) em quantidade de mols usando a massa molar:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

Se necessário, converta primeiro as unidades de massa para gramas (use 1 kg = 10^3 g, 1 mg = 10^{-3} g).

Etapa 2 Use a razão molar derivada dos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada para converter a quantidade de uma substância (A) em quantidade em mols da outra substância (B).

Para $aA \longrightarrow bB$ ou $aA + bB \longrightarrow cC$, use

2

$$n_B = n_A \times \frac{b \text{ mols de B}}{a \text{ mols de A}}$$

Etapa 3 Converta a quantidade em mols da segunda substância em massa (em gramas) usando a massa molar.

$$m_B = n_B M_B$$

Este procedimento está ilustrado no Exemplo L.1.

EXEMPLO L.1 Cálculo da massa de produto que pode ser obtida de uma dada massa de reagente

(a) Que massa de óxido de ferro(III), Fe_2O_3, presente no minério de ferro, é necessária para produzir 10,0 g de ferro ao ser reduzida por monóxido de carbono ao metal ferro e ao gás dióxido de carbono em um alto-forno? (b) O dióxido de carbono produzido também deve ser monitorado para proteção do ambiente. Que massa de dióxido de carbono é liberada na produção de 10,0 g de ferro?

Antecipe Como nem toda a massa de Fe_2O_3 é ferro, espera-se usar mais de 10,0 g do minério para obter 10,0 g de ferro. Para responder a parte (b), temos de fazer o cálculo.

PLANEJE Siga as etapas da Caixa de Ferramentas L.1.

RESOLVA A equação química é

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

o que implica em

$$2 \text{ mols de Fe} = 1 \text{ mol de } Fe_2O_3 \quad \text{e} \quad 2 \text{ mols de Fe} = 3 \text{ mols de } CO_2$$

(a) A massa molar do ferro é 55,85 g·mol^{-1} e a do óxido de ferro(III) é 159,69 g·mol^{-1}.

Etapa 1 Converta massa em quantidade de produto usando sua massa molar ($n = m/M$).

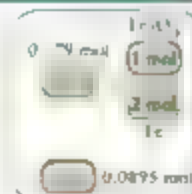
$$\text{Quantidade de Fe (mols)} = \frac{10{,}0 \text{ g}}{55{,}85 \text{ g}\cdot(\text{mol Fe})^{-1}} = \frac{10}{55{,}85} \text{ mol Fe}$$

Continua →

EXEMPLO L.1 Continuação

Etapa 2 Calcule a quantidade de reagente usando a razão molar.

$$\text{Quantidade de } Fe_2O_3 \text{ (mols)} = \frac{10}{55,85} \text{ mol Fe} \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{2 \text{ mol Fe}}$$

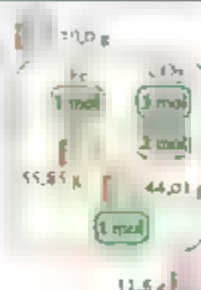
$$= \frac{10}{55,85 \times 2} \text{ mol } Fe_2O_3$$

Etapa 3 Converta a quantidade de reagente em massa de reagente usando sua massa molar ($n = m/M$).

$$\text{Massa de } Fe_2O_3 \text{ (g)} = \frac{10}{55,85 \times 2} \text{ mol } Fe_2O_3 \times 159,69 \text{ g}\cdot(\text{mol } Fe_2O_3)^{-1}$$

$$= \frac{10 \times 159,69}{55,85 \times 2} \text{ g} = 14,3 \text{ g}$$

(b) A massa molar do dióxido de carbono é 44,01 g·mol^{-1}.

Etapa 1 Converta a massa em quantidade de produto usando sua massa molar ($n = m/M$). Primeiro, ache a quantidade de Fe produzida, como acima.

$$\text{Quantidade de Fe (mols)} = \frac{10,0 \text{ g}}{55,85 \text{ g}\cdot(\text{mol Fe})^{-1}} = \frac{10}{55,85} \text{ mol Fe}$$

Etapa 2 Calcule a quantidade do produto de interesse usando a razão molar.

$$\text{Quantidade de } CO_2 \text{ (mols)} = \frac{10}{55,85} \text{ mol Fe} \times \frac{3 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol Fe}}$$

$$= \frac{10 \times 3}{55,85 \times 2} \text{ mol } CO_2$$

Etapa 3 Use a massa molar para converter a quantidade de produto em massa ($n = m/M$).

$$\text{Massa de } CO_2 \text{ (g)} = \frac{10 \times 3}{55,85 \times 2} \text{ mol } CO_2 \times 44,01 \text{ g}\cdot(\text{mol } CO_2)^{-1}$$

$$= \frac{10 \times 3 \times 44,01}{55,85 \times 2} \text{ g} = 11,8 \text{ g}$$

Avalie Como antecipamos, mais de 10 g de minério são necessários para obter 10 g de ferro.

Uma nota em boa prática Note que embora, como de costume, tenhamos deixado os cálculos numéricos para uma etapa final, o mesmo não é verdade para as unidades. o cancelamento de unidades não introduz erros de arredondamento e simplifica cada etapa.

Teste L.2A Calcule a massa do metal potássio necessária para reagir com 0,450 g de gás hidrogênio para produzir hidreto de potássio, KH.

[*Resposta:* 17,5 g]

Teste L.2B O dióxido de carbono pode ser removido dos gases emitidos por uma usina termelétrica combinando-o com uma emulsão de silicato de cálcio em água: $2\,CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \longrightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(aq)$. Que massa de $CaSiO_3$ (massa molar 116,17 g·mol^{-1}) é necessária para reagir completamente com 0,300 kg de dióxido de carbono?

Em um cálculo massa a massa, converta a massa fornecida em quantidade de mols, aplique o fator de conversão mol a mol para obter a quantidade desejada e, por fim, converta a quantidade de mols em massa desconhecida da substância.

FIGURA L.2 Aparelhagem típica de uma titulação: agitador magnético, erlenmeyer que contém o analito, garra, bureta que contém o titulante – neste caso, hidróxido de potássio.

FIGURA L.3 Titulação ácido-base no ponto estequiométrico. O indicador é a fenolftaleína.

L.3 Análise volumétrica

Uma das técnicas de laboratório mais comuns de determinação da concentração de um soluto é a **titulação** (Fig. L.2). As titulações normalmente são **titulações ácido-base**, nas quais um ácido reage com uma base, ou **titulações redox**, nas quais ocorre reação entre um agente redutor e um oxidante. As titulações são muito usadas no controle da pureza da água, na determinação da composição do sangue e no controle de qualidade das indústrias de alimentos.

Em uma titulação, o volume de uma das soluções é conhecido e mede-se o volume da outra solução necessário para a reação completa. A solução a ser analisada é chamada de **analito**. Um volume conhecido do analito é transferido para um erlenmeyer, em geral com uma pipeta. Então, uma solução de concentração conhecida de reagente é vertida no frasco por uma bureta até que todo o analito tenha reagido. A solução contida na bureta é chamada de **titulante**, e a diferença das leituras dos volumes inicial e final na bureta dá o volume de titulante utilizado. A determinação da concentração ou da quantidade de substância pela medida do volume é chamada de **análise volumétrica**.

Em uma titulação ácido-base, o analito é uma solução de uma base e o titulante, a solução de um ácido, ou vice-versa. Um indicador, um corante solúvel em água (Seção J), ajuda a detectar o **ponto estequiométrico**, isto é, a situação em que o volume de titulante adicionado é exatamente igual ao requerido pela relação estequiométrica entre titulante e analito. Se titulamos ácido clorídrico que contém algumas gotas do indicador fenolftaleína, por exemplo, a solução é inicialmente incolor. Após o ponto estequiométrico, quando ocorre excesso de base, a solução do frasco fica básica e o indicador passa a cor-de-rosa. A mudança de cor do indicador é repentina e, então, é fácil detectar o ponto estequiométrico (Fig. L.3). A Caixa de Ferramentas L.2 mostra como interpretar uma titulação. O procedimento é resumido no diagrama (3), em que a solução A é o titulante e a solução B é o analito.

O ponto estequiométrico é também chamado de *ponto de equivalência*.

3

CAIXA DE FERRAMENTAS L.2 Como interpretar uma titulação

BASE CONCEITUAL

Em uma titulação, um reagente (o titulante) é adicionado gradualmente, em solução, a outro (o analito). O objetivo é determinar a molaridade do analito ou a massa do reagente no analito. Usa-se a molaridade do titulante para determinar a quantidade de titulante no volume da solução fornecida.

PROCEDIMENTO

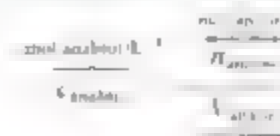
Etapa 1 Calcule, a partir do volume de titulante ($V_{titulante}$), a quantidade ($n_{titulante}$ em mols) da espécie titulante adicionada e sua molaridade ($c_{titulante}$).

$$n_{titulante} = c_{titulante} \times V_{titulante}$$

Etapa 2 Calcule a quantidade de analito: (a) Escreva a equação química da reação, (b) identifique a razão molar entre o titulante e o analito, e (c) use-a para converter a quantidade de titulante em quantidade de analito ($n_{analito}$).

$$n_{analito} = n_{titulante} \times \text{razão molar}$$

Etapa 3 Calcule a molaridade inicial do analito ($c_{analito}$) dividindo a quantidade de analito pelo volume, $V_{analito}$, da solução.

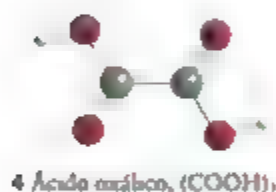
$$c_{analito} = \frac{n_{analito}}{V_{analito}}$$

Este procedimento está ilustrado no Exemplo L.2.

Se o que se deseja é a massa do analito, substitua a etapa 3, usando a massa molar do analito para converter mols em gramas.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo L.3.

Uma nota em boa prática: Como precisamos caracterizar bem as substâncias, é importante indicar exatamente as espécies e suas unidades de concentração escrevendo, por exemplo, 1,0 (mol HCl)·L^{-1} ou 1,0 M HCl(aq).

---

4 Ácido oxálico, $(COOH)_2$

EXEMPLO L.2 Determinação da molaridade de um ácido por titulação

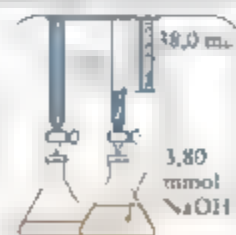
Suponha que 25,00 mL de uma solução de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ (4), que tem dois hidrogênios ácidos, foi titulada com uma solução 0,100 M de NaOH(aq) e que o ponto estequiométrico foi atingido após a adição de 38,0 mL da solução de base. Determine a molaridade da solução de ácido oxálico.

Antecipe Se o ácido fosse monoprótico, como mais de 25 mL do álcali são necessários para neutralizá-lo, a molaridade do ácido deveria ser maior do que a molaridade da base. Entretanto, como o ácido é diprótico, cada molécula de ácido tem dois prótons e a molaridade seria a metade da do ácido monoprótico. Assim, podemos esperar que a molaridade seja cerca de $1/2 \times 1,5 \times 0,1$ M = 0,08 M.

PLANEJE Siga as instruções da Caixa de Ferramentas L.2.

RESOLVA

Etapa 1 Encontre a quantidade de NaOH adicionada.

$$n_{NaOH} = (38,0 \times 10^{-3}\ \text{L}) \times 0,100\ (\text{mol NaOH})\cdot\text{L}^{-1}$$
$$= 38,0 \times 10^{-3} \times 0,100\ \text{mol NaOH}$$

Etapa 2 (a) Escreva a reação química. (b) Infira a razão molar. (c) Calcule a quantidade de ácido presente.

(a) $H_2C_2O_4(aq) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\,H_2O(l)$

(b) 2 mols de NaOH ≏ mol de $H_2C_2O_4$

(c) $n(H_2C_2O_4) = (38,0 \times 10^{-3} \times 0,100\ \text{mol NaOH})$

$$\times \frac{1\ \text{mol}\ H_2C_2O_4}{2\ \text{mol NaOH}}$$

$$= \tfrac{1}{2} \times 38,0 \times 10^{-3} \times 0,100\ \text{mol}\ H_2C_2O_4$$

Etapa 3 Calcule a molaridade do ácido.

$$c(H_2C_2O_4) = \frac{\frac{1}{2} \times 38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100 \text{ mol } H_2C_2O_4}{25{,}00 \times 10^{-3} \text{ L}}$$
$$= 0{,}0760 \text{ (mol } H_2C_2O_4) \cdot L^{-1}$$

Avalie A solução é 0,0760 M (aq). Como predito, o ácido está menos concentrado do que a base e tem molaridade próxima de 0,08 M.

Teste L.3A Um estudante usou uma amostra de ácido clorídrico, que continha 0,020 mol de cloreto de hidrogênio em 500,0 mL de solução, para titular 25,0 mL de uma solução de hidróxido de cálcio. O ponto estequiométrico foi atingido quando 15,1 mL do ácido foram adicionados. Qual era a molaridade da solução de hidróxido de cálcio?

[***Resposta:*** 0,012 M em $Ca(OH)_2$(aq)]

Teste L.3B Muitas minas abandonadas já expuseram comunidades próximas ao problema da drenagem do ácido das minas. Certos minerais, como a pirita (FeS_2), se decompõem quando expostos ao ar e formam soluções de ácido sulfúrico. A água ácida das minas passa, então, para lagos e riachos, matando peixes e outros animais. Em uma mina no Colorado, Estados Unidos, uma amostra de 16,45 mL de água de mina foi neutralizada completamente com 25,00 mL de uma solução 0,255 M em KOH(aq). Qual é a concentração molar de H_2SO_4 na água?

EXEMPLO L.3

Determinação da pureza de uma amostra com uma titulação redox

A concentração de ferro em minérios pode ser determinada por titulação de uma amostra com uma solução de permanganato de potássio, $KMnO_4$. O minério é dissolvido em ácido clorídrico e formam-se íons ferro(II), que reagem com MnO_4^-:

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) \rightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

O ponto estequiométrico é atingido quando todo o Fe^{2+} reagiu e a detecção é feita porque a cor do íon permanganato persiste. Uma amostra de massa 0,202 g de minério foi dissolvida em ácido clorídrico, e a solução resultante utilizou 16,7 mL de 0,0108 M (aq) em $KMnO_4$(aq) para atingir o ponto estequiométrico. (a) Qual é a massa de íons ferro(II) presente na amostra? (b) Qual é a percentagem em massa de ferro na amostra de minério?

Antecipe A massa de ferro presente deve ser inferior à massa de minério usada na titulação.

PLANEJE (a) Para obter a quantidade de ferro(II) no analito, use o volume e a concentração do titulante. Siga as duas primeiras etapas do procedimento da Caixa de Ferramentas L.2. Converta, então, mols de íons Fe^{2+} em massa usando a massa molar do Fe^{2+}. Como a massa dos elétrons é muito pequena, é seguro utilizar a massa molar do ferro elementar como se fosse a massa molar dos íons Fe^{2+}. (b) Divida a massa do ferro pela massa da amostra de minério e multiplique por 100%.

RESOLVA (a) Encontre a massa de ferro presente na amostra. Obtenha, da equação química, a relação estequiométrica entre o ferro e os íons permanganato:

$$5 \text{ mol } Fe^{2+} \simeq 1 \text{ mol } MnO_4^-$$

Podemos fazer o cálculo como a seguir:

Encontre a quantidade de MnO_4^- adicionada usando $n = cV$.

$$n(MnO_4^-) = \frac{0{,}0108 \text{ mol } MnO_4^-}{1 \text{ L}} \times (1{,}67 \times 10^{-2} \text{ L})$$
$$= (1{,}67 \times 10^{-2} \times 0{,}0108) \text{ mol } MnO_4^-$$

Continua →

Etapa 3 Calcule a molaridade do ácido.

$$c(H_2C_2O_4) = \frac{\frac{1}{2} \times 38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100 \text{ mol } H_2C_2O_4}{25{,}00 \times 10^{-3}\text{ L}}$$
$$= 0{,}0760 \text{ (mol } H_2C_2O_4)\cdot L^{-1}$$

Avalie A solução é 0,0760 M (aq). Como predito, o ácido está menos concentrado do que a base e tem molaridade próxima de 0,08 M.

Teste L.3A Um estudante usou uma amostra de ácido clorídrico, que continha 0,020 mol de cloreto de hidrogênio em 500,0 mL de solução, para titular 25,0 mL de uma solução de hidróxido de cálcio. O ponto estequiométrico foi atingido quando 15,1 mL do ácido foram adicionados. Qual era a molaridade da solução de hidróxido de cálcio?

[*Resposta:* 0,012 M em $Ca(OH)_2$(aq)]

Teste L.3B Muitas minas abandonadas já expuseram comunidades próximas ao problema da drenagem do ácido das minas. Certos minerais, como a pirita (FeS_2), se decompõem quando expostos ao ar e formam soluções de ácido sulfúrico. A água ácida das minas passa, então, para lagos e riachos, matando peixes e outros animais. Em uma mina no Colorado, Estados Unidos, uma amostra de 16,45 mL de água de mina foi neutralizada completamente com 25,00 mL de uma solução 0,255 M em KOH(aq). Qual é a concentração molar de H_2SO_4 na água?

EXEMPLO L.3

Determinação da pureza de uma amostra com uma titulação redox

A concentração de ferro em minérios pode ser determinada por titulação de uma amostra com uma solução de permanganato de potássio, $KMnO_4$. O minério é dissolvido em ácido clorídrico e formam-se íons ferro(II), que reagem com MnO_4^-:

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) \rightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

O ponto estequiométrico é atingido quando todo o Fe^{2+} reagiu e a detecção é feita porque a cor do íon permanganato persiste. Uma amostra de massa 0,202 g de minério foi dissolvida em ácido clorídrico, e a solução resultante utilizou 16,7 mL de 0,0108 M (aq) em $KMnO_4$(aq) para atingir o ponto estequiométrico. (a) Qual é a massa de íons ferro(II) presente na amostra? (b) Qual é a percentagem em massa de ferro na amostra de minério?

Antecipe A massa de ferro presente deve ser inferior à massa de minério usada na titulação.

PLANEJE (a) Para obter a quantidade de ferro(II) no analito, use o volume e a concentração do titulante. Siga as duas primeiras etapas do procedimento da Caixa de Ferramentas L.2. Converta, então, mols de íons Fe^{2+} em massa usando a massa molar do Fe^{2+}. Como a massa dos elétrons é muito pequena, é seguro utilizar a massa molar do ferro elementar como se fosse a massa molar dos íons Fe^{2+}. (b) Divida a massa do ferro pela massa da amostra de minério e multiplique por 100%.

RESOLVA (a) Encontre a massa de ferro presente na amostra. Obtenha, da equação química, a relação estequiométrica entre o ferro e os íons permanganato:

$$5 \text{ mol } Fe^{2+} \simeq 1 \text{ mol } MnO_4^-$$

Podemos fazer o cálculo como a seguir:

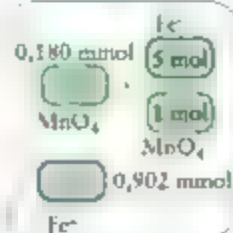
Encontre a quantidade de MnO_4^- adicionada usando $n = cV$.

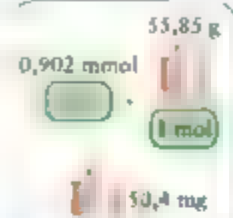
$$n(MnO_4^-) = \frac{0{,}0108 \text{ mol } MnO_4^-}{1 \text{ L}} \times (1{,}67 \times 10^{-2}\text{ L})$$
$$= (1{,}67 \times 10^{-2} \times 0{,}0108) \text{ mol } MnO_4^-$$

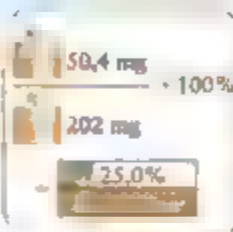
Continua →

EXEMPLO L.3 Continuação

Encontre a quantidade presente de Fe^{2+} a partir da razão molar da reação.

$$n(Fe^{2+}) = (1{,}67 \times 10^{-2} \times 0{,}0108)\ \text{mol}\ MnO_4^- \times \frac{5\ \text{mol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mol}\ MnO_4^-}$$
$$= 1{,}67 \times 10^{-2} \times 0{,}0108 \times 5\ \text{mol}\ Fe^{2+}$$

(a) Determine a massa de ferro usando $m = nM$.

$$m(Fe) = (1{,}67 \times 10^{-2} \times 0{,}0108 \times 5\ \text{mol}\ Fe^{2+}) \times 55{,}85\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ Fe^{2+})^{-1}$$
$$= 0{,}0504\ \text{g}$$

(b) Calcule a percentagem em massa do ferro no minério; da percentagem em massa = [(massa do ferro)/(massa da amostra)] × 100%.

$$\text{Percentagem em massa do ferro} = \frac{0{,}0504\ \text{g}}{0{,}202\ \text{g}} \times 100\% = 25{,}0\%$$

Avalie A amostra contém 0,0504 g de ferro (como antecipamos, é necessariamente menor do que a massa do minério) e é 25,0% de ferro em massa.

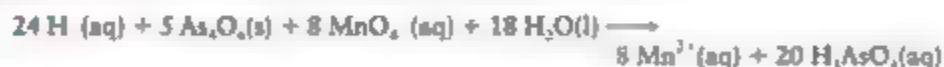
Teste L.4A Uma amostra de calcário de massa 20,750 g, para uso em cerâmica, foi analisada para a determinação do conteúdo de ferro. O calcário foi lavado com ácido clorídrico e o ferro convertido em íons ferro(II). A solução resultante foi titulada com uma solução de sulfato de cério(IV):

$$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

Na titulação foram gastos 13,45 mL de uma solução 1,340 M em $Ce(SO_4)_2(aq)$ para atingir o ponto estequiométrico. Qual é a percentagem de massa de ferro no calcário?

[*Resposta:* 4,85%]

Teste L.4B A quantidade de óxido de arsênio(III) em um mineral pode ser determinada pela dissolução do mineral em ácido e pela titulação com permanganato de potássio:

$$24\ H^+(aq) + 5\ As_4O_6(s) + 8\ MnO_4^-(aq) + 18\ H_2O(l) \longrightarrow 8\ Mn^{2+}(aq) + 20\ H_3AsO_4(aq)$$

Uma amostra de despejo industrial foi analisada para a presença de óxido de arsênio(III) por titulação com uma solução 0,0100 M em $KMnO_4$. Foram utilizados 28,15 mL do titulante para atingir o ponto estequiométrico. Que massa de óxido de arsênio(III) a amostra continha?

A relação estequiométrica entre as espécies de analito e titulante, juntamente com a molaridade do titulante, é usada nas titulações para determinar a molaridade do analito.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Executar cálculos estequiométricos para quaisquer duas espécies envolvidas em uma reação química (Caixa de Ferramentas L.1 e Exemplo L.1).

❑ 2 Calcular a concentração molar (molaridade) de uma solução a partir de dados de titulação (Caixa de Ferramentas L.2 e Exemplo L.2).

❑ 3 Calcular a massa de um soluto a partir de dados de titulação (Caixa de Ferramentas L.2 e Exemplo L.3).

EXERCÍCIOS

L.1 Compostos que possam ser usados para acumular hidrogênio em veículos estão sendo ativamente procurados. Uma reação que está sendo estudada para isto é $Li_3N(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow LiNH_2(s) + 2\,LiH(s)$. (a) Quantos mols de H_2 são necessários para reagir com 1,5 mg de Li_3N? (b) Calcule a massa de Li_3N que produz 0,650 mol de LiH.

L.2 Na pesquisa em sínteses de supercondutores, está sendo estudada a reação $Tl_2O_3(l) + 2\,BaO(s) + 3\,CaO(s) + 4\,CuO(s) \longrightarrow Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$. (a) Quantos mols de BaO são necessários para reagir com 4,0 g de CaO? (b) Calcule a massa de CuO necessária para produzir 0,10 mol do produto.

L.3 O combustível sólido do foguete auxiliar do ônibus espacial é uma mistura de perclorato de amônio e pó de alumínio. Na ignição, a reação que ocorre é $6\,NH_4ClO_4(s) + 10\,Al(s) \longrightarrow 5\,Al_2O_3(s) + 3\,N_2(g) + 6\,HCl(g) + 9\,H_2O(g)$. (a) Que massa de alumínio deve ser misturada com 1,325 kg de NH_4ClO_4 para essa reação? (b) Determine a massa de Al_2O_3 (alumina, um pó branco finamente dividido que é produzido como uma enorme nuvem de fumaça branca) formada na reação de $3{,}500 \times 10^3$ kg de alumínio.

L.4 O composto diborano, B_2H_6, já foi considerado como um possível combustível de foguetes. A reação de combustão é

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(l) \longrightarrow 2\,HBO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

O fato de que HBO_2, um composto reativo, é produzido e não o composto B_2O_3, relativamente inerte, foi um dos fatores da interrupção dos estudos de uso do diborano como combustível. (a) Que massa de oxigênio líquido (LOX) seria necessária para queimar 257 g de B_2H_6? (b) Determine a massa de HBO_2 produzida na combustão de 106 g de B_2H_6.

L.5 Os camelos armazenam a gordura triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$, em suas corcovas. Além de ser uma fonte de energia, a gordura é também uma fonte de água pois, quando ela é usada, ocorre a reação $2\,C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\,O_2(g) \longrightarrow 114\,CO_2(g) + 110\,H_2O(l)$. (a) Que massa de água pode ser obtida de 454 g dessa gordura? (b) Que massa de oxigênio é necessária para oxidar essa quantidade de triestearina?

L.6 O superóxido de potássio, KO_2, é utilizado em equipamentos de respiração de sistema fechado para remover o dióxido de carbono e a água do ar exalados. A remoção de água gera oxigênio para a respiração através da reação $4\,KO_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,O_2(g) + 4\,KOH(s)$. O hidróxido de potássio remove o dióxido de carbono do equipamento pela reação $KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow KHCO_3(s)$. (a) Que massa de superóxido de potássio gera 85 g de O_2? (b) Que massa de CO_2 pode ser removida do equipamento por 67,0 g de KO_2?

L.7 A combustão de um hidrocarboneto produz água e dióxido de carbono. A densidade da gasolina é $0{,}79\ g \cdot mL^{-1}$. Suponha que a gasolina está representada pelo octano, C_8H_{18}, para o qual a reação de combustão é $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$. Calcule a massa de água produzida na combustão de 3,8 L de gasolina.

L.8 A densidade do carvalho é $0{,}72\ g \cdot cm^{-3}$. Supondo que o carvalho tenha a fórmula empírica CH_2O, calcule a massa de água produzida quando uma tora de madeira de dimensões 12 cm × 14 cm × 25 cm queima até $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.

L.9 O estômago usa HCl para digerir a comida. O excesso do ácido do estômago, porém, causa problemas e ele deve ser neutralizado com pastilhas de antiácidos que contêm uma base como $Mg(OH)_2$. Carbonatos como $CaCO_3$ também são usados porque podem reagir como bases: $CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$. Uma pastilha de antiácido muito usada contém 400. mg de $CaCO_3$ e 150. mg de $Mg(OH)_2$. Que massa de HCl ela pode neutralizar?

L.10 Você gastou todas as suas pastilhas de antiácido e então decide usar bicarbonato de sódio porque ele pode agir como base: $NaHCO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$. Que massa de $NaHCO_3$ você precisará usar para neutralizar a mesma massa de ácido que você obteve no Exercício L.9?

L.11 Uma amostra de 15,00 mL de hidróxido de sódio foi titulada até o ponto estequiométrico com 17,40 mL de uma solução 0,234 M em HCl(aq). (a) Qual é a molaridade inicial do NaOH em solução? (b) Calcule a massa de NaOH na solução.

L.12 Uma solução de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ (com dois hidrogênios ácidos), de volume 25,17 mL foi titulada até o ponto estequiométrico com 26,72 mL de uma solução 0,327 M de NaOH(aq). (a) Qual é a molaridade do ácido oxálico? (b) Determine a massa de ácido oxálico na solução.

L.13 Uma amostra de 9,670 g de hidróxido de bário foi dissolvida e diluída até a marca de 250,0 mL em um balão volumétrico. Foram necessários 11,56 mL dessa solução para atingir o ponto estequiométrico na titulação de 25,0 mL de uma solução de ácido nítrico. (a) Calcule a molaridade da solução de HNO_3. (b) Qual é a massa de HNO_3 na solução inicial?

L.14 Suponha que 10,0 mL de uma solução 3,0 M de KOH(aq) foram transferidos para um balão volumétrico de 250,0 mL e diluídos até a marca. Foram necessários 38,5 mL dessa solução diluída para atingir o ponto estequiométrico na titulação de 10,0 mL de uma solução de ácido fosfórico, de acordo com a reação $3\,KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow K_3PO_4(aq) + 3\,H_2O(l)$. (a) Calcule a molaridade do H_3PO_4 na solução. (b) Qual é a massa de H_3PO_4 na solução inicial?

L.15 Em uma titulação, 3,25 g de um ácido, HX, requerem 68,8 mL de uma solução 0,750 M de NaOH(aq) para completar a reação. Qual é a massa molar do ácido?

L.16 Suponha que 14,56 mL de uma solução 0,115 M de NaOH(aq) foram necessários para titular 0,2037 g de um ácido desconhecido, HX. Qual é a massa molar do ácido?

L.17 Excesso de NaI foi adicionado a 50,0 mL de uma solução de $AgNO_3$ em água e formou-se 1,76 g de um precipitado de AgI. Qual era a concentração molar do $AgNO_3$ na solução original?

L.18 Um excesso de $AgNO_3$ reage com 25,0 mL de uma solução 5,0 M de $K_2CrO_4(aq)$ para formar um precipitado. O que é o precipitado e que massa dele se forma?

L.19 Uma solução de ácido clorídrico foi preparada colocando-se 10,00 mL do ácido concentrado em um balão volumétrico de 1,000 L e adicionando-se água até a marca. Outra solução foi preparada colocando-se 0,832 g de carbonato de sódio anidro em um balão volumétrico de 100,0 mL e adicionando-se água até a marca. Então, 25,00 mL desta última solução de carbonato foram pipetados para um balão e a nova solução titulada com o ácido diluído. O ponto estequiométrico foi atingido após adição de 31,25 mL do ácido. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação de HCl(aq) com $Na_2CO_3(aq)$. (b) Qual é a molaridade do ácido clorídrico concentrado original?

L.20 Um comprimido de vitamina C foi analisado para determinar se de fato continha, como o fabricante anunciava, 1,0 g de vitamina. O comprimido foi dissolvido em água para formar 100,00 mL de solução e uma alíquota de 10,0 mL dessa solução foi titulada com iodo (como triiodeto de potássio). Foram necessários

10,1 mL de uma solução 0,0521 M em I_3^-(aq) para atingir o ponto estequiométrico na titulação. Dado que 1 mol de I_3^- reage com 1 mol de vitamina C na reação, será que o anúncio do fabricante estava correto? A massa molar da vitamina C é 176 $g \cdot mol^{-1}$.

L.21 Iodo é um agente oxidante comum, frequentemente usado como íon triiodeto, I_3^-. Suponha que, na presença de HCl(aq), 25,00 mL de uma solução 0,120 M em triiodeto em água reagem completamente com 30,00 mL de uma solução que contém 19,0 $g \cdot L^{-1}$ de um composto iônico de estanho e cloro. Os produtos são íons iodeto e outro composto de estanho e cloro. O reagente contém 62,6% em massa de estanho. Escreva uma equação balanceada da reação.

L.22 Um laboratório forense está analisando uma mistura de dois sólidos, cloreto de cálcio di-hidratado, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, e cloreto de potássio, KCl. A mistura foi aquecida para eliminar a água de hidratação: $CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaCl_2(s) + 2\ H_2O(g)$. A massa de uma amostra da mistura antes do aquecimento foi 2,543 g. Após o aquecimento, a massa da mistura de $CaCl_2$ e cloreto de potássio foi 2,312 g. Calcule a percentagem em massa de cada composto na amostra original.

L.23 Os íons tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) se "desproporcionam" em solução ácida para dar enxofre (S) sólido e o íon hidrogenossulfito (HSO_3^-):

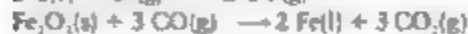
$$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow 2\ HSO_3^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ S(s)$$

(a) A reação de desproporcionação é um tipo de reação de oxidação-redução. Que espécie se oxidou e que espécie se reduziu? (b) Se 10,1 mL de HSO_3^-, 55% em massa, são obtidos na reação, que massa de $S_2O_3^{2-}$ está presente na amostra original, considerando que a reação foi completa? A densidade da solução de HSO_3^- é 1,45 $g \cdot cm^{-3}$.

L.24 Suponha que 25,0 mL de uma solução 0,50 M em K_2CrO_4(aq) reage completamente com 15 mL de uma solução em $AgNO_3$(aq). Que massa de NaCl é necessária para que ocorra reação completa com 45,0 mL da mesma solução de $AgNO_3$?

L.25 O composto $XCl_2(NH_3)_2$ forma-se da reação entre XCl_4 e NH_3. Suponha que 3,571 g de XCl_4 reagem com excesso de NH_3 para dar Cl_2 e 3,180 g de $XCl_2(NH_3)_2$. Qual é o elemento X?

L.26 A redução do óxido de ferro(III) ao metal ferro em um alto-forno é outra fonte de dióxido de carbono atmosférico. A redução ocorre em duas etapas:

$$2\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g)$$
$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$$

Imagine que todo o CO gerado na primeira etapa reaja na segunda. (a) Quantos átomos de C são necessários para reagir com 600. fórmulas unitárias de Fe_2O_3? (b) Qual é o volume máximo de dióxido de carbono (com densidade 1,25 $g \cdot L^{-1}$) que pode ser gerado na produção de 1,0 t de ferro (1 t = 10^3 kg)? (c) Supondo um rendimento de 67,9%, que volume de dióxido de carbono é liberado na atmosfera durante a produção de 1,0 t de ferro? (d) Quantos quilogramas de O_2 são necessários para a produção de 5,00 kg de Fe?

L.27 $BaBr_x$ pode ser convertido em $BaCl_2$ por tratamento com cloro. Sabe-se que 3,25 g $BaBr_x$ reagem completamente com excesso de cloro para dar 2,27 g de $BaCl_2$.

Determine o valor de x e escreva a equação química balanceada da produção de $BaCl_2$ a partir de $BaBr_x$.

L.28 O enxofre é uma impureza indesejável no carvão e no petróleo usados como combustível. A percentagem em massa de enxofre em um combustível pode ser determinada pela queima do combustível em oxigênio e dissolução em água do SO_3 produzido para formar ácido sulfúrico diluído. Em um experimento, 8,54 g de um combustível foram queimados e o ácido sulfúrico resultante, titulado com 17,54 mL de uma solução 0,100 M em NaOH(aq). (a) Determine a quantidade (em mols) de H_2SO_4 que foi produzida. (b) Qual é a percentagem em massa de enxofre no combustível?

L.29 O brometo de sódio, NaBr, que é usado para produzir AgBr para uso em filmes fotográficos, pode ser preparado da seguinte forma:

$$Fe + Br_2 \longrightarrow FeBr_2$$
$$FeBr_2 + Br_2 \longrightarrow Fe_3Br_8$$
$$Fe_3Br_8 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaBr + CO_2 + Fe_3O_4$$

Quanto ferro, em quilogramas, é necessário para produzir 2,50 t de NaBr? *Lembre-se de que estas equações têm de ser primeiro balanceadas!*

L.30 O nitrato de prata é um reagente caro de laboratório que é usado com frequência na análise quantitativa de íons cloreto. Um estudante está preparando uma análise e precisa de 100,0 mL de uma solução 0,0750 M de $AgNO_3$(aq), mas só encontra cerca de 60 mL de uma solução 0,0500 M de $AgNO_3$(aq). Em vez de fazer uma nova solução com a concentração exata desejada (0,075 M), o estudante decide pipetar 50,0 mL da solução existente para um balão de 100,0 mL e adicionar $AgNO_3$ sólido puro suficiente para cobrir a diferença, além de água suficiente para levar o volume da solução resultante a exatos 100,0 mL. Que massa de $AgNO_3$ sólido deve ser adicionada na segunda etapa?

L.31 (a) Como você prepararia 1,00 L de uma solução 0,50 M de HNO_3(aq) a partir de HNO_3(aq) "concentrado" (16 M)? Quantos mililitros de uma solução 0,20 M em NaOH(aq) poderiam ser neutralizados por 100. mL da solução diluída?

L.32 Você recebeu uma amostra de um ácido diprótico desconhecido. (a) A análise do ácido mostra que 10,0 g de amostra contêm 0,224 g de hidrogênio e 2,67 g de carbono e que o resto é oxigênio. Determine a fórmula empírica do ácido. (b) A massa de 0,0900 g de amostra do ácido desconhecido foi dissolvida em 30,0 mL de água e titulada até o ponto final com 50,0 mL de uma solução 0,040 M em NaOH(aq). Determine a fórmula molecular do ácido. (c) Escreva uma equação química balanceada para a neutralização do ácido desconhecido com NaOH(aq).

L.33 Uma amostra de massa 1,50 g do metal estanho foi colocada em um cadinho de 26,45 g e aquecida até que todo o estanho reagisse com o oxigênio do ar para formar um óxido. O cadinho e o produto pesaram 28,35 g. (a) Qual é a fórmula empírica do óxido? (b) Escreva o nome do óxido.

L.34 Uma amostra de massa 1,27 g do metal cobre foi colocada em um cadinho de 26,32 g e aquecida até que todo o cobre reagisse com o oxigênio do ar para formar um óxido. O cadinho e o produto pesaram 27,75 g. (a) Qual é a fórmula empírica do óxido? (b) Escreva o nome do óxido.

L.35 Um químico está titulando uma solução de KOH de concentração desconhecida com uma solução 0,0101 M em HCl(aq) e um certo número de eventos ocorreu durante a titulação. Quais dos seguintes eventos afetarão a concentração encontrada? Se houver um efeito, indique se a concentração de KOH determinada será muito alta ou muito baixa.

(a) O balão usado para a solução de KOH não estava seco e continha uma pequena quantidade de água destilada.

(b) A bureta usada para a solução de HCl não estava seca e continha uma pequena quantidade de água destilada.

(c) As paredes da bureta estavam ligeiramente engorduradas e algumas gotas de água ficaram presas enquanto o nível caía.

(d) O químico leu erradamente a concentração de HCl como sendo 0,0110 M em HCl(aq).

L.36 Um químico está determinando a percentagem em massa de ferro em uma amostra de minério usando o método do Exemplo L.3. Após dissolver o minério em ácido clorídrico, ele descobriu que um pouco do sólido não se dissolvia. Quais das seguintes informações o químico precisaria para determinar a percentagem em massa do ferro no minério?

(a) A massa do sólido insolúvel.

(b) A percentagem da massa da amostra de minério representada pelo sólido insolúvel.

(c) A identidade do sólido insolúvel.

(d) Conhecimento de que o sólido insolúvel não contém ferro.

(e) Nenhuma dessas informações é necessária.

M REAGENTES LIMITANTES

Os cálculos estequiométricos da quantidade de massa de produto formado em uma reação baseiam-se em uma visão ideal do mundo. Eles supõem, por exemplo, que as substâncias reagem exatamente como está escrito em uma equação química. Na prática, isso nem sempre acontece. Uma parte dos reagentes pode ser consumida em **reações competitivas**, isto é, reações que ocorrem ao mesmo tempo que a que nos interessa e que usam alguns dos mesmos reagentes. Outra possibilidade é que a reação não esteja completa quando as medições são feitas. Uma terceira possibilidade – de grande importância na química e que encontraremos em vários capítulos deste livro – é que muitas reações não se completam. Aparentemente, elas se interrompem quando certa parte dos reagentes foi consumida. Portanto, a quantidade real do produto pode ser inferior à que foi calculada a partir da estequiometria da reação.

M.1 Rendimento da reação

O **rendimento teórico** de uma reação é a quantidade *máxima* (mols, massa ou volume) de produto que pode ser obtida a partir de uma determinada quantidade de reagente. As quantidades calculadas de produtos a partir de uma dada massa de reagente, na Seção L, foram todas rendimentos teóricos. O **rendimento percentual** é a fração do rendimento teórico que é realmente obtida, expresso em percentagem:

$$\text{Rendimento percentual} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \qquad (1)^*$$

EXEMPLO M.1

Cálculo do rendimento percentual de um produto

A combustão incompleta do combustível em um motor mal calibrado pode produzir monóxido de carbono, tóxico, juntamente com o dióxido de carbono e água normalmente obtidos. No teste de um motor de automóvel para acompanhar a combustão de 1,00 L de octano (de massa 702 g) sob certas condições, obteve-se 1,84 kg de dióxido de carbono. Qual é o rendimento percentual da formação de dióxido de carbono?

Antecipe Além de saber que o rendimento percentual não pode ultrapassar 100%, não é possível antecipar o valor real neste caso.

PLANEJE Comece escrevendo a equação química da reação desejada. Depois calcule o rendimento teórico (em gramas) de produto usando o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas L.1. Para evitar erros de arredondamento, faça todos os cálculos numéricos no fim do cálculo. Para obter o rendimento percentual, divida a massa de produto que foi obtida na realidade pela massa que deveria ter sido obtida teoricamente e multiplique o resultado por 100%.

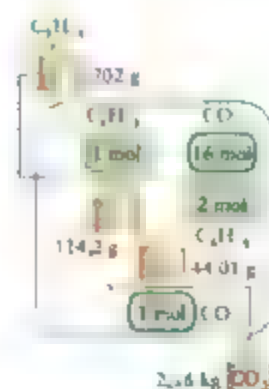
RESOLVA A massa molar de C_8H_{18} é 114,2 g·mol^{-1} e a massa molar de CO_2 é 44,01 g·mol^{-1}. A equação química é

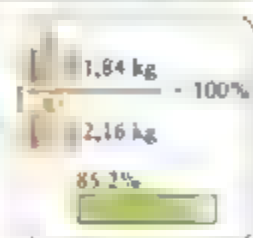
$$2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$$

Continua →

EXEMPLO M.1 Continuação

Calcule o rendimento teórico de CO_2 para a combustão de 702 g de octano.

$$m(CO_2) = \frac{702\ g}{114{,}2\ g\cdot(mol\ C_8H_{18})^{-1}} \times \frac{16\ mol\ CO_2}{2\ mol\ C_8H_{18}} \times 44{,}01\ g\cdot(mol\ CO_2)^{-1}$$
$$= 2{,}16 \times 10^3\ g\ (ou\ 2{,}16\ kg)$$

Calcule o rendimento percentual de dióxido de carbono, sabendo que somente 1,84 kg foi produzido.

$$\text{Rendimento percentual de } CO_2 = \frac{1{,}84\ kg}{2{,}16\ kg} \times 100\% = 85{,}2\%$$

Avalie O rendimento teórico de 2,16 kg corresponde a cerca de 8 kg de CO_2 por galão de combustível. Embora as pessoas se preocupem com o aumento dos níveis de CO_2, não é um passo na boa direção que o rendimento teórico seja de somente 85,2%? Isso significa que o combustível está sendo ineficientemente utilizado e que um bocado de CO indesejável está sendo produzido.

Teste M.1A Quando 24,0 g de nitrato de potássio foram aquecidos com chumbo, formaram-se 13,8 g de nitrito de potássio na reação $Pb(s) + KNO_3(s) \rightarrow PbO(s) + KNO_2(s)$. Calcule o rendimento percentual de nitrito de potássio.

[*Resposta*: 68,3%]

Teste M.1B A redução de 15 kg de óxido de ferro(III) em um alto-forno produziu 8,8 kg de ferro. Qual é o rendimento percentual de ferro?

O rendimento teórico de um produto é a quantidade máxima que pode ser esperada na base da estequiometria de uma equação química. O rendimento percentual é a percentagem do rendimento teórico que foi realmente atingida.

M.2 Limites da reação

O **reagente limitante** de uma reação é o reagente que determina o rendimento máximo do produto. Um reagente limitante é como uma parte em uma fábrica de motocicletas. Imagine que só existem oito rodas e sete chassis de motos. Como cada chassi requer duas rodas, só existem rodas suficientes para quatro motos. Em outras palavras, as rodas fazem o papel de reagente limitante. Quando todas as rodas forem usadas, três chassis permanecerão sem uso porque há chassis em excesso.

Em alguns casos, é preciso determinar por cálculo qual é o reagente limitante. Por exemplo, na equação da síntese da amônia

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

tem-se 1 mol de $N_2 \simeq$ 3 mol de H_2. Para decidir qual é o reagente limitante, pode-se comparar o número de mols de cada reagente a ser usado com os respectivos coeficientes estequiométricos. Assim, suponhamos que estejam disponíveis 1 mol de N_2, mas somente 2 mols de H_2. Como a quantidade de hidrogênio é menor do que o necessário, segundo a relação estequiométrica, o hidrogênio é o reagente limitante. Uma vez identificado o reagente limitante, pode-se calcular a quantidade de produto que pode se formar. É possível calcular também a quantidade de reagente em excesso no final da reação.

CAIXA DE FERRAMENTAS M.1 Como identificar o reagente limitante

BASE CONCEITUAL

O reagente limitante é o que é consumido completamente. Os demais reagentes estão todos em excesso. Como o reagente limitante determina a quantidade de produtos que podem ser formados, o rendimento teórico deve ser calculado a partir da quantidade do reagente limitante.

PROCEDIMENTO

Existem duas maneiras de determinar qual é o reagente limitante.

Método 1:

Neste método, usa-se a razão molar obtida da equação química para determinar se existe quantidade suficiente para a reação de qualquer reagente com os demais.

Etapa 1 Converta a massa de cada reagente em mols; se necessário, usando as massas molares das substâncias.

Etapa 2 Escolha um dos reagentes e use a relação estequiométrica para calcular a quantidade teórica do segundo reagente necessária para que se complete a reação com o primeiro.

Etapa 3 Se a quantidade real do segundo reagente é maior do que a quantidade necessária (o valor calculado na etapa 2), então o segundo reagente está em excesso. Se a quantidade real do segundo reagente é menor do que o valor calculado, então toda ela reagirá e o primeiro reagente estará em excesso.

Este método é usado no Exemplo M.2.

Método 2:

Calcule o rendimento molar teórico de um dos produtos para cada reagente separadamente, usando o procedimento da Caixa de Ferramentas L.1. Este método é mais eficaz quando há mais de dois reagentes. O reagente que produzir a menor quantidade de produto é o reagente limitante.

Etapa 1 Converta a massa de cada reagente em mols; se necessário, usando as massas molares das substâncias.

Etapa 2 Selecione um dos produtos. Para cada reagente, calcule quantos mols de produto ele irá formar.

Etapa 3 O reagente que produzir menos produto é o reagente limitante.

Este método é usado no Exemplo M.3.

EXEMPLO M.2

Identificação do reagente limitante

O carbeto de cálcio, CaC_2, reage com água para formar hidróxido de cálcio e o gás inflamável etino (acetileno). Essa reação já foi usada para lâmpadas de bicicletas, porque os reagentes são facilmente transportados. (a) Qual é o reagente limitante quando 100. g de água reagem com 100. g de carbeto de cálcio? (b) Que massa de etino pode ser produzida? (c) Que massa do reagente em excesso permanece depois que a reação se completa? Imagine que o carbeto de cálcio está puro e que todo o etino produzido é coletado. A equação química é

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$$

Antecipe Como a massa molar de CaC_2 é muito maior do que a de H_2O, devemos suspeitar que a quantidade de carbeto disponível é pequena e, portanto, ele será o reagente limitante. Por outro lado, a razão molar da reação indica que a quantidade de H_2O presente é duas vezes a de CaC_2, logo devemos ter cuidado com a predição.

PLANEJE Seguiremos o procedimento do Método 1 da Caixa de Ferramentas M.1. As massas molares são calculadas usando a informação da Tabela Periódica do começo do livro ou a lista alfabética dos elementos do final do livro.

RESOLVA

Calcule inicialmente as massas molares.

carbeto de cálcio: 64,10 $g \cdot mol^{-1}$; água: 18,02 $g \cdot mol^{-1}$

Etapa 1 Determine a quantidade de cada reagente.

$$n(CaC_2) = \frac{100.\ g}{64,10\ g \cdot (mol\ CaC_2)^{-1}} = \frac{100.}{64,10}\ mol\ CaC_2 = 1,56\ mol\ CaC_2$$

$$n(H_2O) = \frac{100.\ g}{18,02\ g \cdot (mol\ H_2O)^{-1}} = \frac{100.}{18,02}\ mol\ H_2O = 5,55\ mol\ H_2O$$

Continua →

EXEMPLO M.2 Continuação

Etapa 2 Escreva a relação estequiométrica e calcule a quantidade de H_2O necessária para reagir com a quantidade disponível de CaC_2.

$$1 \text{ mol } CaC_2 \simeq 2 \text{ mol } H_2O$$

$$n(H_2O) = \left(\frac{100.}{64,10} \text{ mol } CaC_2\right) \times \frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CaC_2}$$

$$= 3,12 \text{ mol } H_2O$$

Etapa 3 Determine qual é o reagente limitante.

Como 3,12 mol de H_2O são necessários e tem-se *5,55* mols de H_2O, todo o carbeto de cálcio pode reagir; logo, o carbeto de cálcio é o reagente limitante e a água está em excesso.

(b) Como CaC_2 é o reagente limitante e 1 mol de $CaC_2 \simeq$ 1 mol de C_2H_2, a massa de etino (de massa molar 26,04 g·mol^{-1}) que pode ser produzida é

$$m(C_2H_2) = \left(\frac{100.}{64,10} \text{ mol } CaC_2\right) \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_2}{1 \text{ mol } CaC_2} \times 26,04 \text{ g}\cdot(\text{mol } C_2H_2)^{-1}$$

$$= 40,6 \text{ g}$$

(c) O reagente em excesso é a água. Como 5,55 mols de H_2O foram fornecidos e 3,12 mols de H_2O foram consumidos, a quantidade de água que sobrou é 5,55 − 3,12 mol = 2,43 mol. Portanto, a massa do reagente em excesso ao final da reação é

$$\text{Massa de } H_2O \text{ remanescente} = (2,43 \text{ mol}) \times (18,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 43,8 \text{ g}$$

Avalie O CaC_2 é o reagente limitante (como antecipamos), 40,6 g de etino podem ser produzidos e 43,8 g de água deixam de reagir.

Teste M.2A (a) Identifique o reagente limitante na reação $6\,Na(l) + Al_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Al(l) + 3\,Na_2O(s)$ quando 5,52 g de sódio são aquecidos com 5,10 g de Al_2O_3. (b) Que massa de alumínio pode ser produzida? (c) Que massa de reagente em excesso permanece no final da reação?

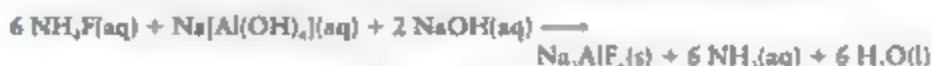
[***Resposta:*** (a) Sódio; (b) 2,16 g Al; (c) 1,02 g Al_2O_3]

Teste M.2B (a) Qual é o reagente limitante na preparação da ureia a partir da amônia na reação $2\,NH_3(g) + CO_2(g) \longrightarrow OC(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$ em que 14,5 kg de amônia estão disponíveis para reagir com 22,1 kg de dióxido de carbono? (b) Que massa de ureia pode ser produzida? (c) Que massa de reagente em excesso permanece ao final da reação?

EXEMPLO M.3

Cálculo do rendimento percentual a partir do reagente limitante

Uma etapa importante no refino do metal alumínio é a manufatura da criolita, Na_3AlF_6, a partir de fluoreto de amônio, aluminato de sódio e hidróxido de sódio em água:

$$6\,NH_4F(aq) + Na[Al(OH)_4](aq) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow Na_3AlF_6(s) + 6\,NH_3(aq) + 6\,H_2O(l)$$

Infelizmente, podem-se formar subprodutos, o que reduz o rendimento. Em uma pesquisa do processo em laboratório, 100,0 g de NH_4F foram misturados com 82,6 g de $Na[Al(OH)_4]$ e 80,0 g de NaOH. A massa de Na_3AlF_6 produzida foi igual a 75,0 g. Qual foi o rendimento percentual da reação?

Antecipe Além de saber que o rendimento percentual não pode ultrapassar 100%, não é possível antecipar o valor real neste caso.

PLANEJE Primeiramente, deve-se identificar o reagente limitante (Caixa de Ferramentas M.1). Este reagente limitante determina o rendimento teórico da reação, logo podemos usá-lo para calcular a quantidade teórica da quantidade de produto pelo Método 2 da Caixa de Ferramentas L.1. O rendimento percentual é a razão entre a massa produzida e a massa teórica multiplicada por 100%.

RESOLVA

Determine as massas molares.

Reagentes: NH_4F: 37,04 $g \cdot mol^{-1}$
$Na[Al(OH)_4]$: 118,00 $g \cdot mol^{-1}$
$NaOH$: 40,00 $g \cdot mol^{-1}$

Produto: Na_3AlF_6: 209,95 $g \cdot mol^{-1}$

Etapa 1 Calcule a quantidade de cada reagente usando $n = m/M$.

$$n(NH_4F) = \frac{100,0\ g}{37,04\ g \cdot (mol\ NH_4F)^{-1}} = 2,700\ mol\ NH_4F$$

$$n(Na[Al(OH)_4]) = \frac{82,6\ g}{118,00\ g \cdot (mol\ Na[Al(OH)_4])^{-1}}$$
$$= 0,700\ mol\ Na[Al(OH)_4]$$

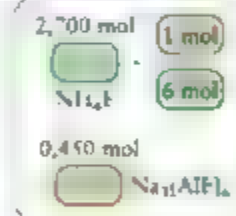
$$n(NaOH) = \frac{80,0\ g}{40,00\ g \cdot (mol\ NaOH)^{-1}} = 2,00\ mol\ NaOH$$

Etapa 2 Escreva as razões molares da reação.

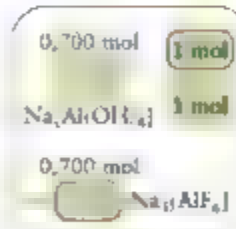
6 mol NH_4F ≏ 1 mol Na_3AlF_6; 1 mol $Na[Al(OH)_4]$ ≏ 1 mol Na_3AlF_6;
2 mol $NaOH$ ≏ 1 mol Na_3AlF_6

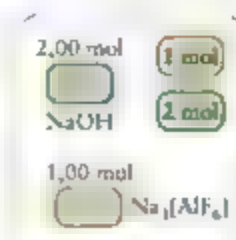
Etapa 3 Identifique o reagente limitante como o reagente que pode produzir a menor quantidade de produto.

De NH_4F:

$$n(Na_3AlF_6) = 2,700\ mol\ NH_4F \times \frac{1\ mol\ Na_3AlF_6}{6\ mol\ NH_4F}$$
$$= 0,450\ mol\ Na_3AlF_6$$

De $Na[Al(OH)_4]$:

$$n(Na_3AlF_6) = 0,700\ mol\ Na[Al(OH)_4] \times \frac{1\ mol\ Na_3AlF_6}{1\ mol\ Na[Al(OH)_4]}$$
$$= 0,700\ mol\ Na_3AlF_6$$

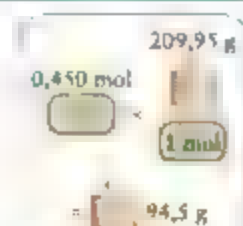
0,700 mol
1 mol
$Na[Al(OH)_4]$
1 mol
0,700 mol
$Na_3[AlF_6]$

De NaOH:

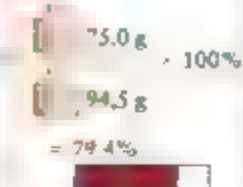
$$n(Na_3AlF_6) = 2,00\ mol\ NaOH \times \frac{1\ mol\ Na_3AlF_6}{2\ mol\ NaOH}$$
$$= 1,00\ mol\ Na_3AlF_6$$

NH_4F só pode produzir 0,450 mol de Na_3AlF_6. Portanto, ele é o reagente limitante.

Continua →

EXEMPLO M.3 Continuação

Calcule o rendimento teórico em massa de Na_3AlF_6 usando $m = nM$.

$$m(Na_3AlF_6) = 0{,}450\ \text{mol} \times 209{,}95\ \text{g·mol}^{-1} = 94{,}5\ \text{g}$$

Calcule o rendimento percentual usando a Eq. 1.

$$\text{Rendimento percentual de } Na_3AlF_6 = \frac{75{,}0\ \text{g}}{94{,}5\ \text{g}} \times 100\% = 79{,}4\%$$

Avalie Como esperado, o rendimento (79,4%) é inferior a 100% devido à formação de subprodutos indesejados.

Teste M.3A Na síntese de amônia, qual é o rendimento percentual de amônia quando 100. kg de hidrogênio reagem com 800. kg de nitrogênio para produzir 400. kg de amônia?

[*Resposta:* 71,0%]

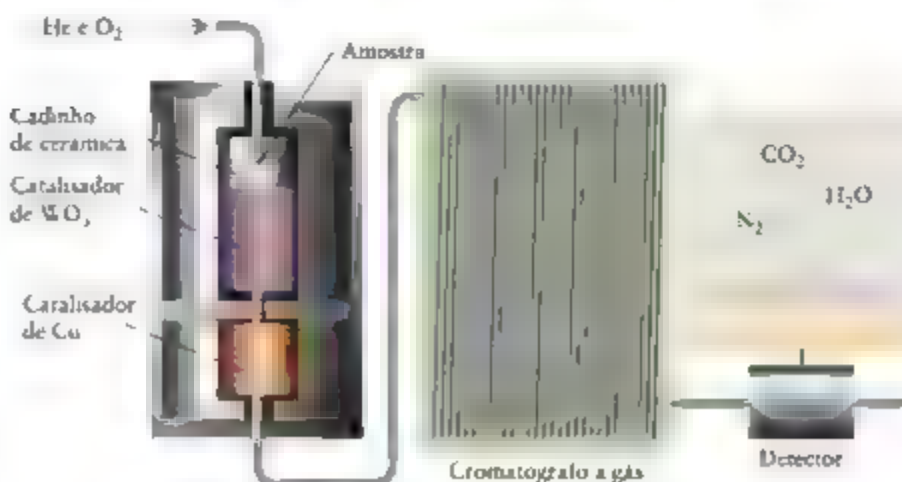
Teste M.3B Suponha que 28 g de NO_2 e 18 g de água reagiram para produzir ácido nítrico e monóxido de nitrogênio. Se 22 g de ácido nítrico são produzidos na reação, qual é o rendimento percentual?

O reagente limitante de uma reação é o reagente que está em quantidade menor do que o necessário, segundo a relação estequiométrica entre os reagentes.

M.3 Análise por combustão

Vimos, na Seção F, que uma técnica usada nos laboratórios químicos modernos é a determinação das fórmulas empíricas pela análise por combustão. Podemos, agora, entender a base de funcionamento da técnica, porque ela usa o conceito de reagentes limitantes.

Queima-se a amostra em um tubo por onde passa um fluxo abundante de oxigênio (Fig. M.1). O excesso de oxigênio assegura que o reagente limitante é a amostra. Todo o hidrogênio do composto converte-se em água e todo o carbono converte-se em dióxido de carbono. Na versão moderna da técnica, os gases produzidos são separados por cromatografia e suas quantidades relativas são determinadas pela medida da condutividade térmica (a capacidade de conduzir calor) dos gases que saem do aparelho.

FIGURA M.1 Equipamento usado para a análise por combustão. Uma mistura oxigênio-hélio passa sobre o cadinho de cerâmica que contém a amostra, que é oxidada. Os gases produzidos passam por dois filtros. O catalisador WO_3 garante que o CO eventualmente produzido seja oxidado a CO_2. O cobre remove o excesso de oxigênio. As massas de nitrogênio, dióxido de carbono e água produzidas são obtidas pela separação dos gases e pela medida de suas condutividades térmicas.

Vejamos como determinar a fórmula empírica pela análise dos dados, que são a massa inicial do composto e as massas de água e dióxido de carbono produzidos na combustão do composto. Sob excesso de oxigênio, cada átomo de carbono do composto transforma-se em uma molécula de dióxido de carbono e, portanto, podemos escrever

1 mol de C na amostra ≏ 1 mol de CO_2 como produto

ou, simplesmente, 1 mol de C ≏ 1 mol de CO_2. Por isso, ao medir a massa de dióxido de carbono produzida e converter em mols, obtém-se o número de mols de átomos C da amostra original.

De maneira semelhante, cada átomo de hidrogênio do composto contribui, sob excesso de oxigênio, para a formação de uma molécula de água durante a combustão. Podemos, então, inferir que

2 mols de H na amostra ≏ 1 mol de H_2O como produto

ou, simplesmente, 2 mols de H ≏ 1 mol de H_2O. Por isso, ao medir a massa de água produzida quando o composto queima sob excesso de oxigênio, obtém-se a quantidade de átomos de H (em mols) da amostra original.

Muitos compostos orgânicos também contêm oxigênio. Se o composto só contém carbono, hidrogênio e oxigênio, é possível calcular a massa de oxigênio inicialmente presente por subtração das massas de carbono e hidrogênio da amostra da massa da amostra original. A massa de oxigênio pode ser convertida em quantidade de átomos de O (em mols) usando-se a massa molar dos átomos de oxigênio (16,00 $g \cdot mol^{-1}$). Pode-se, então, calcular a fórmula empírica.

EXEMPLO M.4

Determinação de uma fórmula empírica através da análise por combustão

Fez-se a análise por combustão de 1,621 g de um composto recém-sintetizado, do qual se sabia que continha somente C, H e O. As massas de água e dióxido de carbono produzidas foram 1,902 g e 3,095 g, respectivamente. Qual é a fórmula empírica do composto?

Antecipe Somente se tivéssemos feito a síntese dirigida para um produto especificado poderíamos antecipar a fórmula empírica.

PLANEJE Usamos as relações estequiométricas dadas anteriormente para encontrar as quantidades de átomos de carbono e hidrogênio da amostra e, então, convertê-las de mols para massas. A massa de oxigênio na amostra é obtida pela subtração das massas de carbono e de hidrogênio da massa original da amostra. Ela é, então, convertida em número de mols de átomos de O. Por fim, os números relativos de átomos são expressos como uma fórmula empírica.

RESOLVA As massas molares de que precisamos são

CO_2: 44,01 $g \cdot mol^{-1}$, H: 1,008 $g \cdot mol^{-1}$, C: 12,01 $g \cdot mol^{-1}$, H_2O: 18,02 $g \cdot mol^{-1}$

A razão molar para a produção de CO_2 é 1 mol de C ≏ 1 mol de CO_2, e para a produção de H_2O é 1 mol de H_2O ≏ 2 mols de H.

Converta a massa de CO_2 produzida em quantidade de C na amostra.

$$n(C) = \frac{3{,}095\ g}{44{,}01\ g \cdot (mol\ CO_2)^{-1}} \times \frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2} = \frac{3{,}095}{44{,}01}\ mol\ C$$

$(= 0{,}0703\ mol\ C)$

Continua →

EXEMPLO M.4 Continuação

Calcule a massa de carbono na amostra a partir de $m = nM$.

$$m(C) = \left(\frac{3{,}095}{44{,}01}\ \text{mol C}\right) \times 12{,}01\ \text{g}\cdot(\text{mol C})^{-1} = 0{,}8446\ \text{g}$$

Converta a massa de H_2O produzida em quantidade de H na amostra.

$$n(H) = \frac{1{,}902\ \text{g}}{18{,}02\ \text{g}\cdot(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}} \times \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{1{,}902 \times 2}{18{,}02}\ \text{mol H}$$

$$(= 0{,}2111\ \text{mol H})$$

Calcule a massa de H na amostra.

$$m(H) = \left(\frac{1{,}902 \times 2}{18{,}02}\ \text{mol H}\right) \times 1{,}008\ \text{g}\cdot(\text{mol H})^{-1} = 0{,}2128\ \text{g}$$

Encontre a massa total de C e H.

$$0{,}8446\ \text{g} + 0{,}2128\ \text{g} = 1{,}0574\ \text{g}$$

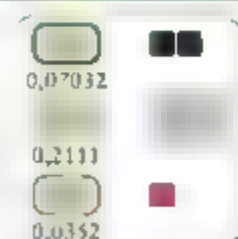
Calcule a massa de oxigênio da amostra a partir da diferença entre a massa da amostra e a massa total de C e H.

$$m(O) = 1{,}621\ \text{g} - 1{,}0574\ \text{g} = 0{,}564\ \text{g}$$

Converta a massa de oxigênio em quantidade de átomos de O.

$$n(O) = \frac{0{,}564\ \text{g}}{16{,}00\ \text{g}\cdot(\text{mol O})^{-1}} = 0{,}0352\ \text{mol O}$$

Escreva a razão das quantidades de cada elemento na amostra. Essa razão é igual ao número relativo de átomos.

C:H:O = 0,070 32 : 0,2111 : 0,0352

Divida pelo menor número (0,0352).

C:H:O = 2,00 : 6,00 : 1,00

Avalie Pode-se concluir que a fórmula empírica do novo composto é C_2H_6O.

Teste M.4A Quando 0,528 g de sacarose (um composto de carbono, hidrogênio e oxigênio) é queimado, formam-se 0,306 g de água e 0,815 g de dióxido de carbono. Deduza a fórmula empírica da sacarose.

[***Resposta.*** $C_{12}H_{22}O_{11}$]

Teste M.4B Quando 0,236 g de aspirina é queimado em oxigênio, formam-se 0,519 g de dióxido de carbono e 0,0945 g de água. Deduza a fórmula empírica da aspirina.

Em uma análise por combustão, as quantidades de átomos de C, H e O na amostra de um composto e, portanto, sua fórmula empírica são determinadas a partir das massas de dióxido de carbono e água produzidas quando o composto queima sob excesso de oxigênio.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Calcular os rendimentos teórico e percentual dos produtos de uma reação, dada a massa de material inicial (Exemplo M.1).

❑ 2 Identificar o reagente limitante de uma reação e usá-lo para calcular o rendimento de um produto e a quantidade de reagente em excesso que permanece quando a reação se completa (Caixa de Ferramentas M.1 e Exemplo M.2).

❑ 3 Determinar a fórmula empírica de um composto orgânico que contém carbono, hidrogênio e oxigênio por análise por combustão (Exemplo M.3).

EXERCÍCIOS

M.1 O aquecimento de pedra calcária, que é principalmente $CaCO_3$, produz dióxido de carbono e cal, CaO, pela reação $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$. Se a decomposição térmica de 42,73 g de $CaCO_3$ produz 17,5 g de CO_2, qual é o rendimento percentual da reação?

M.2 Tricloreto de fósforo, PCl_3, é produzido na reação do fósforo branco, P_4, com o cloro: $P_4(s) + 6\ Cl_2(g) \longrightarrow 4\ PCl_3(g)$. A reação de 51,24 g de P_4 com excesso de cloro forneceu 203,2 g de PCl_3. Qual é o rendimento percentual da reação?

M.3 Boro sólido pode ser extraído do óxido de boro sólido por reação com o metal magnésio em temperatura alta. Um produto secundário é o óxido de magnésio sólido. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação. (b) Se 125 kg de óxido de boro forem aquecidos com 125 kg de magnésio, qual é a massa de boro produzida?

M.4 O antiperspirante cloreto de alumínio é feito pela reação de óxido de alumínio sólido, carbono sólido e gás cloro. O gás monóxido de carbono também é produzido na reação. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação. (b) Se 185 kg de óxido de alumínio forem aquecidos com 25 kg de carbono e 100 kg de cloro, qual é a massa de cloreto de alumínio produzida?

M.5 Bifenilas policloradas (PCBs) já foram produtos químicos muito usados na indústria, mas descobriu-se que eles eram perigosos para a saúde e para o meio ambiente. PCBs contêm somente carbono, hidrogênio e cloro. Aroclor 1254 é o nome comercial de um PCB cuja massa molar é 360,88 $g \cdot mol^{-1}$. A combustão de 1,52 g de Aroclor 1254 produziu 2,224 g de CO_2 e a combustão de 2,53 g produziu 0,2530 g de H_2O. Quantos átomos de cloro a molécula de Aroclor 1254 contém?

M.6 A cal apagada, $Ca(OH)_2$, forma-se a partir da cal viva, CaO, pela adição de água: $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$. Que massa de cal apagada pode ser produzida pela mistura de 25,0 g de CaO e 12,0 g de H_2O?

M.7 Um vaso de reação contém 5,77 g de fósforo branco e 5,77 g de oxigênio. A primeira reação que ocorre é a formação de óxido de fósforo(III), P_4O_6: $P_4(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$. Se o oxigênio estiver em excesso, a reação prossegue, com formação de óxido de fósforo(V), P_4O_{10}: $P_4O_6(s) + 2\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$. (a) Qual é o reagente limitante para a formação de P_4O_{10}? (b) Que massa de P_4O_{10} foi obtida? (c) Quantos gramas de reagente em excesso permanecem no vaso de reação?

M.8 Uma mistura de 9,125 g de óxido de ferro(II) e 8,625 g do metal alumínio é colocada em um cadinho e aquecida em alta temperatura em um forno. Ocorre a redução do óxido: $3\ FeO(s) + 2\ Al(l) \longrightarrow 3\ Fe(l) + Al_2O_3(s)$. (a) Qual é o reagente limitante? (b) Determine a quantidade máxima de ferro (em mols de Fe) que pode ser produzida. (c) Calcule a massa do reagente em excesso que permaneceu no cadinho.

M.9 O nitrato de cobre(II) reage com hidróxido de sódio para produzir um precipitado azul pálido de hidróxido de cobre(II). (a) Escreva a equação iônica simplificada da reação. (b) Calcule a massa máxima de hidróxido de cobre(II) que pode ser formada se 2,00 g de hidróxido de sódio forem adicionados a 80,0 mL de uma solução 0,500 M em $Cu(NO_3)_2(aq)$.

M.10 Na reação entre o gás hidrogênio (H_2) e o gás oxigênio (O_2) para formar vapor de água, qual é o reagente limitante em cada situação? Qual é a quantidade máxima de vapor de água que pode ser produzida em cada caso? Dê sua resposta nas unidades que estão entre parênteses. (a) 1,0 g de gás hidrogênio e 0,25 mols de $O_2(g)$ (em mols de H_2O); (b) 100 moléculas de H_2 e 40 moléculas de O_2 (em moléculas de H_2O).

M.11 O estimulante do café e do chá é a cafeína, uma substância cuja massa molar é 194 $g \cdot mol^{-1}$. Na queima de 0,376 g de cafeína formam-se 0,682 g de dióxido de carbono, 0,174 g de água e 0,110 g de nitrogênio. Determine as fórmulas empírica e molecular da cafeína e escreva a equação de sua combustão.

M.12 A nicotina, o estimulante do tabaco, tem efeitos fisiológicos muito complexos no organismo. Sua massa molar é 162 $g \cdot mol^{-1}$. A queima de uma amostra de massa 0,385 g produziu 1,072 g de dióxido de carbono, 0,307 g de água e 0,068 g de nitrogênio. Quais são as fórmulas empírica e molecular da nicotina? Escreva a equação de sua combustão.

M.13 Um composto encontrado no núcleo de uma célula humana contém carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A análise por combustão de 1,35 g do composto produziu 2,20 g de CO_2 e 0,901 g de H_2O. Quando outra amostra, de 0,500 g, do composto foi analisada para nitrogênio, produziu-se 0,130 g de N_2. Qual é a fórmula empírica do composto?

M.14 Um composto obtido como subproduto em uma síntese industrial de polímeros contém carbono, hidrogênio e iodo. A análise por combustão de 1,70 g do composto produziu 1,32 g de CO_2 e 0,631 g de H_2O. A percentagem em massa de iodo no composto foi determinada pela conversão do iodo contido em 0,850 g da amostra em 1,15 g de iodeto de chumbo(II). Qual é a fórmula empírica do composto? Será que o composto também contém oxigênio? Explique sua resposta.

M.15 Quando soluções de nitrato de cálcio e ácido fosfórico em água são misturadas, um sólido branco precipita. (a) Qual é a fór-

mula do sólido? (b) Quantas gramas de sólido podem se formar a partir de 206 g de nitrato de cálcio e 150. g de ácido fosfórico?

M.16 Pequenas quantidades de gás cloro podem ser geradas em laboratório pela reação do óxido de manganês(IV) com ácido clorídrico: $4\,HCl(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow 2H_2O(l) + MnCl_2(s) + Cl_2(g)$. (a) Que massa de Cl_2 pode ser produzida a partir de 42,7 g de MnO_2 e excesso de HCl(aq)? (b) Que volume de gás cloro (densidade 3,17 g·L^{-1}) seria produzido pela reação entre 300. mL de uma solução 0,100 M em HCl(aq) e excesso de MnO_2? (c) Suponha que somente 150. mL de cloro foram produzidos na reação em (b). Qual é o rendimento percentual da reação?

M.17 Além da determinação da composição elementar de compostos desconhecidos puros, a análise por combustão pode ser usada para a determinação da *pureza* de compostos conhecidos. Uma amostra de 2-naftol, $C_{10}H_7OH$, usada para preparar antioxidantes a serem incorporados em borracha sintética, estava contaminada com uma pequena quantidade de LiBr. A análise por combustão da amostra deu os seguintes resultados: 77,48% de C e 5,20% de H. Sabendo que as únicas espécies presentes eram 2-naftol e LiBr, calcule a pureza percentual em massa da amostra.

M.18 Um composto orgânico de fórmula $C_{14}H_{20}O_3N$ foi recristalizado a partir de 1,1,2,2-tetracloro-etano, $C_2H_2Cl_4$. A análise por combustão do composto deu os seguintes resultados: 68,50% de C e 8,18% de H em massa. Como esses resultados são muito diferentes do que se esperaria para $C_{14}H_{20}O_3N$ puro, a amostra foi examinada e encontrou-se uma quantidade significativa de 1,1,2,2-tetracloro-etano. Supondo que somente esses dois compostos estão presentes, qual é a pureza percentual em massa do $C_{14}H_{20}O_3N$?

M.19 Tu-jin-pi é uma casca de raiz usada na medicina tradicional chinesa para o tratamento do "pé de atleta". Um dos ingredientes ativos do tu-jin-pi é o ácido pseudolárico A, que só contém carbono, hidrogênio e oxigênio. Um químico queria determinar a fórmula molecular do ácido pseudolárico A e queimou 1,000 g do composto em um analisador elementar. Os produtos da combustão foram 2,492 g de CO_2 e 0,6495 g de H_2O. (a) Determine a fórmula empírica do composto. (b) A massa molar encontrada foi 388,46 g·mol^{-1}. Qual é a fórmula molecular do ácido pseudolárico A?

M.20 Na medicina popular da província chinesa de Anhui, usa-se o cha-tiao-qi, um chá das folhas da *Acer ginnala*, para tratar a disenteria aguda. A reação de um dos ingredientes ativos do cha-tiao-qi com água dá o ácido gálico, um poderoso agente contra a disenteria. O ácido gálico contém somente carbono, hidrogênio e oxigênio. Um químico, desejando determinar a fórmula molecular do ácido gálico, queimou 1,000 g do composto em um analisador elementar. Os produtos da combustão foram 1,811 g de CO_2 e 0,3172 g de H_2O. (a) Determine a fórmula empírica do composto. (b) A massa molar encontrada foi 170,12 g·mol^{-1}. Qual é a fórmula molecular do ácido gálico?

M.21 Um subproduto industrial só tem C, H, O e Cl em sua fórmula. Quando 0,100 g do composto foi analisado por combustão, produziram-se 0,0682 g de CO_2 e 0,0140 g de H_2O. A percentagem em massa de Cl no composto foi 55,0%. Quais são as fórmulas empírica e molecular do composto?

M.22 Uma mistura de massa 4,94 g contendo 85% de fosfina pura, PH_3, e 0,110 kg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cuja massa molar é 249,68 g·mol^{-1}) foi colocada em um vaso de reação. (a) Balanceie a reação química que ocorre, dada a equação simplificada $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) + PH_3(g) \longrightarrow Cu_3P_2(s) + H_2SO_4(aq) + H_2O(l)$. (b) Dê nomes aos reagentes e produtos. (c) Determine o reagente limitante. (d) Calcule a massa (em gramas) de Cu_3P_2 (cuja massa molar é 252,56 g·mol^{-1}) produzida, sabendo que o rendimento percentual da reação é 6,31%.

M.23 O ácido HA (em que A representa um grupo desconhecido de átomos) tem massa molar igual a 231 g·mol^{-1}. HA reage com a base XOH (massa molar 125 g·mol^{-1}) para produzir H_2O e o sal XA. Em um experimento, 2,45 g de HA reagiram com 1,50 g de XOH para formar 2,91 g de XA. Qual é o rendimento percentual da reação?

M.24 O ácido H_2A' (em que A' representa um grupo desconhecido de átomos) tem massa molar igual a 168 g·mol^{-1}. H_2A' reage com a base XOH (massa molar 125 g·mol^{-1}) para produzir H_2O e o sal X_2A'. Em um experimento, 1,20 g de H_2A' reagiu com 1,00 g de XOH para formar 0,985 g de X_2A'. Qual é o rendimento percentual da reação?

M.25 O metal alumínio reage com o gás cloro para produzir cloreto de alumínio. Em uma preparação, 255 g de alumínio foram postos em uma vasilha fechada contendo 535 g de gás cloro. Após o término da reação, obteve-se 300. g de cloreto de alumínio. (a) Escreva a reação balanceada da reação. (b) Que massa de cloreto de alumínio poderia ser produzida por esses reagentes? (c) Qual é o rendimento percentual do cloreto de alumínio?

Átomos: O Mundo Quântico

Quais são as idéias importantes? A matéria é composta de átomos. A estrutura dos átomos pode ser entendida por meio da teoria conhecida como mecânica quântica, na qual as propriedades das partículas e ondas são consideradas simultaneamente.

Por que precisamos estudar este assunto? Os átomos são os componentes fundamentais da matéria. Eles são a parte central da química, no sentido de que quase todos os fenômenos químicos podem ser explicados em termos das propriedades dos átomos. Veremos, neste capítulo, a variação periódica das propriedades dos átomos e mostraremos como a mecânica quântica é usada para explicar as estruturas e, portanto, essas propriedades. Esse material é, na verdade, o fundamento de todas as explicações na química.

O que devemos saber para entender o capítulo? É preciso ter familiaridade com o modelo nuclear do átomo e com a organização geral da Tabela Periódica (Seção B dos Fundamentos). Será preciso usar, também, os conceitos de energia cinética e energia potencial (Seção A).

É preciso imaginação para pensar como um químico. Imaginação química significa que quando olhamos um objeto da vida cotidiana ou uma amostra de um produto químico, podemos imaginar os átomos que o formam. Mas isso não basta, é preciso usar a imaginação e mergulhar nos átomos para descobrir sua estrutura interna. Para entendê-la e poder relacioná-la às propriedades químicas dos elementos, é preciso compreender a estrutura eletrônica de um átomo, isto é, como os elétrons se arranjam em torno de seu núcleo.

Assim que iniciarmos nossa exploração do átomo, encontraremos uma característica inusitada de nosso mundo. No começo do século XX, os cientistas esperavam poder usar a **mecânica clássica**, isto é, as leis de movimento propostas por Newton no século XVII, para descrever a estrutura dos átomos (Seção B). Afinal, a mecânica clássica tinha obtido enorme sucesso na descrição do movimento de objetos visíveis, como bolas e planetas, por exemplo. Entretanto, logo ficou claro que a mecânica clássica falhava quando aplicada aos elétrons dos átomos. Novas leis, que passaram a ser conhecidas como **mecânica quântica**, tiveram de ser desenvolvidas.

Este capítulo desenvolve a compreensão da estrutura atômica em quatro etapas. Primeiro, vamos rever os experimentos que levaram ao modelo nuclear do átomo que utilizamos e como a espectroscopia dá informações sobre o arranjo dos elétrons em torno do núcleo. Depois, examinaremos os experimentos que levaram à substituição da mecânica clássica pela mecânica quântica e introduziremos algumas de suas características principais, ilustrando-as com um sistema muito simples. A seguir, aplicaremos essas idéias ao átomo mais simples, o átomo de hidrogênio. Finalmente, estenderemos esses conceitos aos átomos de todos os elementos e veremos os fundamentos da Tabela Periódica.

OBSERVAÇÃO DOS ÁTOMOS

Dalton descreveu os átomos como esferas puras, como bolas de bilhar. Sabemos, hoje, que os átomos têm uma estrutura interna: eles são formados por **partículas subatômicas** ainda menores. Neste Livro, utilizaremos as três partículas subatômicas mais importantes: o elétron, o próton e o nêutron. Investigando a estrutura interna dos átomos, veremos como um elemento difere de outro e como suas propriedades estão relacionadas às estruturas dos átomos.

FIGURA 1.1 Joseph John Thomson (1856-1940), com a aparelhagem que ele usou para descobrir o elétron.

1.1 Modelo nuclear do átomo

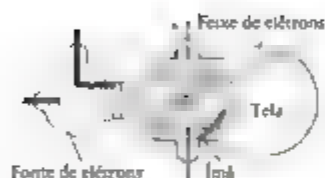
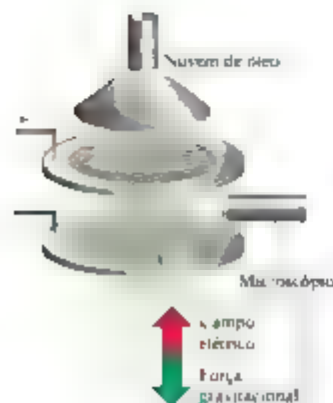



FIGURA 1.2 Aparelhagem usada por Thomson para investigar as propriedades dos elétrons. Um campo elétrico é estabelecido entre as duas placas e um campo magnético é aplicado perpendicularmente ao campo elétrico.

Lembre-se de que C é o coulomb, a unidade SI de carga elétrica (Seção A).

A primeira evidência experimental da estrutura interna dos átomos foi a descoberta, em 1897, da primeira partícula subatômica, o **elétron**. O físico britânico J. J. Thomson (Fig. 1.1) investigava os raios "catódicos", os raios emitidos quando uma grande diferença de potencial (uma alta voltagem) é aplicada entre dois contatos de metal, chamados de eletrodos, em um tubo de vidro sob vácuo (Fig. 1.2). Thomson mostrou que os raios catódicos são fluxos de partículas negativas. Eles vêm do interior dos átomos que compõem o eletrodo com carga negativa, chamado de *catodo*. Thomson descobriu que as partículas carregadas, que depois foram chamadas de "elétrons", eram as mesmas, independentemente do metal usado no catodo. Ele concluiu que elas faziam parte de todos os átomos.

Thomson mediu o valor de e/m_e, a razão entre a carga do elétron, e, e sua massa, m_e. Os valores de e e m_e, porém, não foram conhecidos até mais tarde, quando outros pesquisadores, principalmente o físico americano Robert Millikan, conduziram experimentos que permitiram a determinação de e. Millikan desenhou uma aparelhagem engenhosa, na qual ele pôde observar pequenas gotas com carga elétrica (Fig. 1.3). A partir da intensidade do campo elétrico necessário para vencer a gravidade que age sobre as gotículas, ele determinou as cargas das partículas. Como cada gotícula de óleo tinha mais de um elétron, ele tomou a carga de um elétron como a menor diferença de carga entre as gotículas. O valor moderno, obtido por metodologia muito mais sofisticada, é $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C. A carga de $-e$ é considerada uma unidade de carga negativa, e e, que é chamado de **carga fundamental**, é considerado como "uma unidade" de carga positiva. A massa do elétron foi calculada pela combinação desta carga com o valor de e/m_e medido por Thomson. Seu valor moderno é $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg.

Embora os elétrons tenham carga negativa, a carga total dos átomos é zero. Isso significa que o átomo deve conter carga positiva suficiente para neutralizar a carga negativa. Onde, porém, estaria essa carga positiva? Thomson sugeriu um modelo atômico como uma gota de material gelatinoso com carga positiva, com os elétrons suspensos nela, um pouco como passas de uva em um pudim. Esse modelo, entretanto, foi descartado em 1908 por outra observação experimental. Ernest Rutherford (Fig. 1.4) sabia que alguns elementos, incluindo o radônio, emitem partículas de carga positiva, que ele chamou de partículas α (**partículas alfa**). Ele pediu a dois de seus estudantes, Hans Geiger e Ernest

FIGURA 1.3 Esquema do experimento da gota de óleo de Millikan. O óleo é disperso como uma nuvem em uma câmara que contém um gás com carga, e a localização das gotas é feita com a ajuda de um microscópio. As partículas carregadas (íons) são geradas no gás por exposição a raios X. A queda da gotícula carregada é balanceada pelo campo elétrico.

Marsden, que fizessem passar um feixe de partículas α através de uma folha de platina cuja espessura era de uns poucos átomos (Fig. 1.5). Se os átomos fossem realmente uma gota de geleia com carga positiva, as partículas α passariam facilmente pela carga positiva difusa da folha, com algum desvio em sua trajetória.

As observações de Geiger e Marsden espantaram a todos. Embora quase todas as partículas α passassem e sofressem eventualmente um desvio muito pequeno, cerca de 1 em cada 20.000 sofria um desvio superior a 90°, e algumas poucas partículas α voltavam na direção da trajetória original. "Foi quase inacreditável", declarou Rutherford, "como se você disparasse uma bala de canhão de 15 polegadas em um lenço de papel e ela voltasse e o atingisse."

FIGURA 1.4 Ernest Rutherford (1871-1937), responsável por muitas descobertas sobre a estrutura do átomo e de seu núcleo.

Os resultados do experimento de Geiger-Marsden sugeriam um **modelo nuclear** do átomo, no qual um centro pontual muito denso de carga positiva, o núcleo, era envolvido por um volume muito grande de espaço quase vazio que continha os elétrons. Rutherford imaginou que quando uma partícula α com carga positiva atingia diretamente um dos núcleos muito pequenos, porém pesados, de platina, a partícula α sofria um desvio muito grande, como uma bola de tênis saindo de um canhão parado (Fig. 1.6). Trabalhos posteriores mostraram que o núcleo de um átomo contém partículas, chamadas de **prótons**, cada uma com carga +e, que são responsáveis pela carga positiva, e **nêutrons**, partículas sem carga. O número de prótons do núcleo é diferente para cada elemento e é chamado de **número atômico**, Z, do elemento (Seção B). A carga total do núcleo do átomo de número atômico Z é $+Ze$ e, para tornar os átomos eletricamente neutros, deve haver Z elétrons ao redor do núcleo.

No modelo nuclear do átomo, toda a carga positiva e quase toda a massa estão concentradas no pequeno núcleo e os elétrons com carga negativa cercam o núcleo. O número atômico é o número de prótons do núcleo.

1.2 Características da radiação eletromagnética

A questão com a qual os cientistas lutaram por anos é como aqueles Z elétrons se arranjam em volta do núcleo. Para investigar a estrutura interna de objetos do tamanho dos átomos é preciso observá-los indiretamente, por meio das propriedades da luz que eles emitem quando estimulados por calor ou por uma descarga elétrica. A análise da luz emitida ou absorvida por substâncias é um ramo muito importante da química, conhecido como **espectroscopia**. Veremos como a espectroscopia atômica – a espectroscopia aplicada aos átomos – permitiu que os cientistas propusessem um modelo da estrutura eletrônica dos átomos e o testassem experimentalmente. Para fazer isso, teremos de entender a natureza da luz.

A luz é uma forma de **radiação eletromagnética**, que consiste em campos elétricos e magnéticos oscilantes (isto é, que variam com o tempo) que atravessam o vácuo a $3,00 \times 10^8$ m·s^{-1} (ou cerca de 1.080 milhão de quilômetros por hora). Essa velocidade tem o símbolo c e é chamada de "velocidade da luz". A luz visível, as ondas de rádio, as micro-ondas e os raios X são tipos de radiação eletromagnética. Todas essas formas de radiação transfe-

FIGURA 1.5 Parte do arranjo experimental usado por Geiger e Marsden. As partículas α vinham de uma amostra do gás radioativo radônio. Elas passavam por um furo para uma câmara cilíndrica com uma cobertura interna de sulfeto de zinco. As partículas α se chocavam contra a folha de platina montada no interior do cilindro e os desvios eram medidos pela emissão de luz (cintilação) provocada na cobertura interna. Cerca de 1 em cada 20.000 partículas α sofria um desvio muito grande, embora a maioria passasse pela folha quase sem desvios.

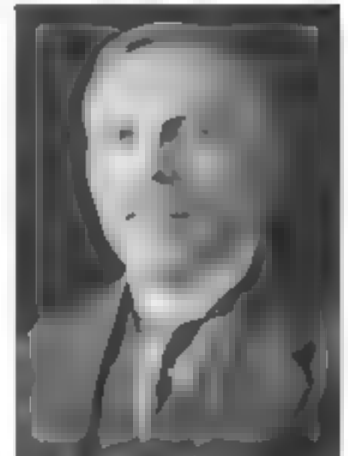
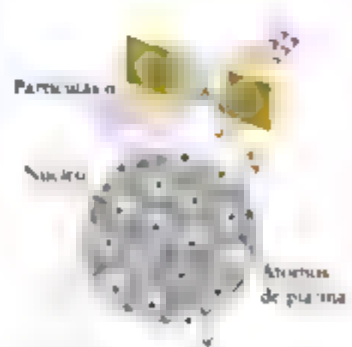



FIGURA 1.6 O modelo do átomo de Rutherford explica por que a maior parte das partículas α atravessa quase sem desvios a folha de platina, enquanto algumas – as que acertam o núcleo – sofrem desvios muito grandes. A maior parte do átomo consiste em um espaço quase vazio, esparsamente populado por seus elétrons. Os núcleos são muito menores em relação ao volume dos átomos do que mostramos aqui.

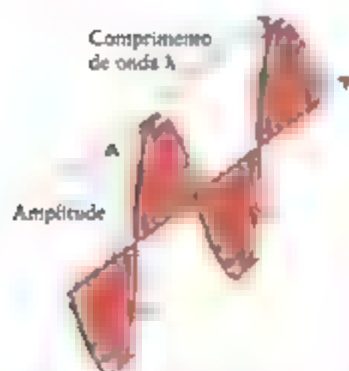



FIGURA 1.7 O campo elétrico de uma radiação eletromagnética oscila no espaço e no tempo. O diagrama corresponde a uma "foto" de uma onda eletromagnética em um dado instante. O comprimento de uma seta em qualquer ponto representa o valor da intensidade que o campo exerce, nesse ponto, sobre uma partícula carregada. A distância entre dois picos (máximos) é o comprimento de onda da radiação e a altura da onda é a amplitude.

rem energia de uma região do espaço para outra. O calor que sentimos quando estamos ao sol nos é transmitido através do espaço como radiação eletromagnética.

Quando um feixe de luz encontra um elétron, seu campo elétrico empurra o elétron primeiro em uma direção, depois na direção oposta, periodicamente. Em outras palavras, o campo oscila em direção e intensidade (Fig. 1.7). O número de ciclos (isto é, a mudança completa de direção e intensidade até voltar à direção e intensidade iniciais) por segundo é chamado de **frequência**, ν (a letra grega nu), da radiação. A unidade de frequência, 1 hertz (1 Hz), é definida como 1 ciclo por segundo:

$$1\ \text{Hz} = 1\ \text{s}^{-1}$$

A radiação eletromagnética de frequência 1 Hz empurra uma carga em uma direção, depois na direção oposta e depois retoma a direção original uma vez a cada segundo. A frequência da radiação eletromagnética que percebemos como luz visível é de cerca de 10^{15} Hz, isto é, seu campo magnético muda de direção cerca de mil trilhões (10^{15}) de vezes por segundo ao passar por um determinado ponto.

Uma fotografia instantânea de uma onda eletromagnética que viaja pelo espaço seria semelhante à Figura 1.7. A onda se caracteriza pela amplitude e pelo comprimento de onda. A **amplitude** é a altura da onda em relação à linha central. O quadrado da amplitude determina a **intensidade**, ou brilho, da radiação. O **comprimento de onda**, λ (a letra grega lambda), é a distância entre dois máximos sucessivos. O comprimento de onda da luz visível é da ordem de 500 nm. Embora 500 nm sejam somente a metade de um milésimo de milímetro (talvez você possa tentar imaginar isso), este número é muito maior do que o diâmetro dos átomos, cujo tamanho típico é de cerca de 0,2 nm.

Comprimentos de onda diferentes correspondem a regiões diferentes do espectro eletromagnético (veja a Tabela 1.1). Nossos olhos detectam a radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 700 nm (luz vermelha) e 400 nm (luz violeta). Nesse intervalo, a radiação é chamada de **luz visível** e a frequência da luz determina sua cor. A chamada luz branca, que inclui a luz do Sol, é a mistura de todos os comprimentos de onda da luz visível. A radiação emitida pelo sol consiste em luz branca e luz de comprimentos de onda mais curtos e mais longos, a radiação ultravioleta e a radiação infravermelha, respectivamente.

Imagine, agora, a onda da Fig. 1.7 aproximando-se de um ponto em sua velocidade real, a velocidade da luz, c. Se o comprimento de onda da luz é muito pequeno, um número muito grande de oscilações completas chega ao ponto a cada segundo (Fig. 1.8a). Se o comprimento de onda é grande, um número muito menor de oscilações completas chega ao ponto a cada segundo (Fig. 1.8b). Um comprimento de onda curto corresponde, portanto, a uma radiação de alta frequência, um comprimento de onda longo, a uma radiação de baixa frequência. A relação precisa é

Um asterisco próximo do número de uma equação significa que ela aparece na lista de Equações-chave no site deste livro: **www.grupoa.com.br/atkinsprincipiosdequimica5ed.**

$$\text{Comprimento de onda} \times \text{frequência} = \text{velocidade da luz, ou } \lambda\nu = c \qquad (1)^*$$

TABELA 1.1 Cor, frequência e comprimento de onda de radiações eletromagnéticas

Tipo de radiação	Frequência (10^{14} Hz)	Comprimento de onda (nm, 2 as)*	Energia por fóton (10^{-19} J)
raios X e raios γ	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
ultravioleta	8,6	350	5,7
luz visível			
violeta	7,1	420	4,7
azul	6,4	470	4,2
verde	5,7	530	3,8
amarela	5,2	580	3,4
laranja	4,8	620	3,2
vermelha	4,3	700	2,8
infravermelha	3,0	1000	2,0
micro-ondas e ondas de rádio	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \times 10^6$	$\leq 10^{-3}$

*A abreviação as corresponde ao número de algarismos significativos dos dados. As frequências, comprimentos de onda e energias são valores típicos que não devem ser considerados precisos.

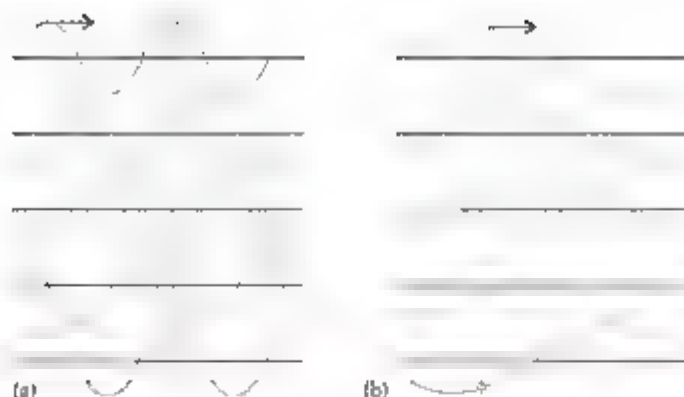



FIGURA 1.8 (a) Radiação de pequeno comprimento de onda: a linha vertical mostra como o campo elétrico muda acentuadamente em cada um dos cinco instantes sucessivos, de cima para baixo. (b) Para os mesmos cinco instantes, o campo elétrico da radiação de grande comprimento de onda muda muito menos. As setas horizontais que aparecem no alto das imagens mostram que, em cada caso, a onda percorreu a mesma distância. A radiação de pequeno comprimento de onda tem alta frequência, enquanto a radiação de grande comprimento de onda tem baixa frequência.

EXEMPLO 1.1

Cálculo do comprimento de onda da luz de frequência conhecida

Que radiação tem o maior comprimento de onda, a luz vermelha de frequência $4,3 \times 10^{14}$ Hz ou a luz azul, de frequência $6,4 \times 10^{14}$ Hz?

Antecipe Como ondas de grande comprimento de onda resultam em menos oscilações quando passam por um determinado ponto, associamos comprimentos de onda longos com baixas frequências. Portanto, como a luz vermelha tem frequência menor do que a luz azul, devemos esperar que ela tenha o maior comprimento de onda.

PLANEJE Use a Eq. 1 para converter frequência em comprimento de onda.

RESOLVA

Para a luz vermelha: de $\lambda\nu = c$ escrito como $\lambda = c/\nu$,

$$\lambda = \frac{2,998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{4,3 \times 10^{14}\ \underbrace{\text{s}^{-1}}_{\text{Hz}}} = \frac{2,998 \times 10^{8}}{4,3 \times 10^{14}}\ \text{m} = 7,0 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Para a luz azul: de $\lambda\nu = c$ escrito como $\lambda = c/\nu$,

$$\lambda = \frac{2,998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{6,4 \times 10^{14}\ \underbrace{\text{s}^{-1}}_{\text{Hz}}} = \frac{2,998 \times 10^{8}}{6,4 \times 10^{14}}\ \text{m} = 4,7 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Avalie Como predito, a luz vermelha tem comprimento de onda (700 nm) maior do que a luz azul (470 nm).

Uma nota em boa prática: É uma boa ideia testar sua compreensão resolvendo os testes que seguem cada exemplo. As respostas para os testes B podem ser encontradas no fim do livro.

Teste 1.1A Calcule os comprimentos de onda das luzes de trânsito que mudam. Suponha que as frequências sejam: verde, $5,75 \times 10^{14}$ Hz; amarelo, $5,15 \times 10^{14}$ Hz; vermelho, $4,27 \times 10^{14}$ Hz.

[*Resposta*: Verde: 521 nm; amarelo: 582 nm; vermelho: 702 nm]

Teste 1.1B Qual é o comprimento de onda utilizado por uma estação de rádio que transmite em 98,4 MHz?

As respostas de todos os testes B podem ser encontradas no fim do livro.

FIGURA 1.9 Espectro eletromagnético e nomes de suas regiões. A região a que chamamos "luz visível" ocupa um intervalo muito pequeno de comprimentos de onda. As regiões não estão em escala.

Até onde sabemos, não existem limites superior ou inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética (Fig. 1.9). A **radiação ultravioleta** tem frequência mais alta do que a violeta. Seu comprimento de onda é inferior a 400 nm. Este é o componente da radiação do Sol que causa danos e é responsável pelas queimaduras e bronzeamento da pele, porém esse tipo de radiação é parcialmente bloqueado pela camada de ozônio e apenas uma fração muito pequena atinge a superfície da Terra. A **radiação infravermelha**, a radiação que conhecemos como calor, tem frequência menor (comprimento de onda maior) do que a luz vermelha. O comprimento de onda é superior a 800 nm. As micro-ondas, que são utilizadas em radares e fornos de cozinha, têm comprimentos de onda na faixa de milímetro a centímetro.

A cor da luz depende de sua frequência ou comprimento de onda. A radiação de grande comprimento de onda tem frequência menor do que a radiação de pequeno comprimento de onda.

1.3 Espectros atômicos

Agora que conhecemos algumas das propriedades da radiação eletromagnética, podemos começar a ver como ela dá informações sobre a estrutura atômica. Veremos, nesta seção, o átomo de hidrogênio, que contém um único elétron. Quando uma corrente elétrica passa por uma amostra de hidrogênio em baixa pressão, ocorre emissão de luz. A corrente elétrica, que funciona como uma tempestade de elétrons, quebra as moléculas de H_2 e excita os átomos de hidrogênio para energias mais altas. Esses átomos excitados liberam rapidamente o excesso de energia através da emissão de radiação eletromagnética, e depois se recombinam para formar novas moléculas de H_2.

As teorias modernas sugerem que nosso conceito de espaço se perde na escala de 10^{-34} m; logo, este valor pode ser um limite inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética.

Quando a luz branca, que é formada por todos os comprimentos de onda da radiação visível, passa por um prisma, obtém-se um espectro contínuo de luz (Fig. 1.10a). Quando a luz emitida pelos átomos excitados de hidrogênio passa pelo prisma, a radiação mostra um número discreto de componentes, isto é, linhas espectrais (Fig. 1.10b). A linha mais brilhante (em 656 nm) é vermelha e os átomos excitados do gás brilham com esta cor. Os átomos excitados de hidrogênio também emitem radiação ultravioleta e infravermelha, que são invisíveis ao olho nu mas podem ser detectadas eletronicamente e em filmes fotográficos especiais.

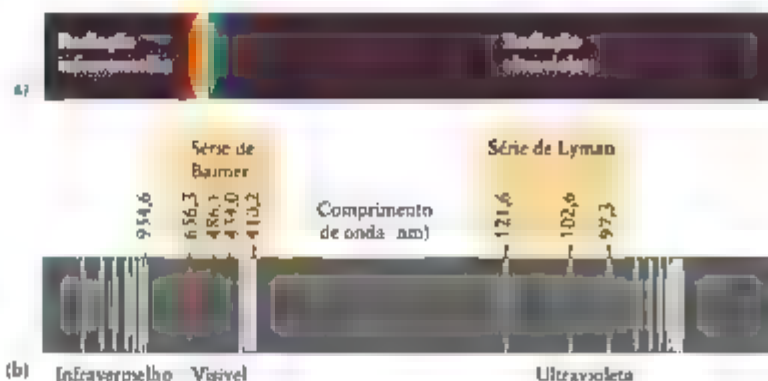
Os componentes de frequências ou comprimentos de onda diferentes são chamados de *linhas* porque, nos primeiros experimentos de espectroscopia, a radiação proveniente da amostra era passada através de uma fenda e depois por um prisma. A imagem da fenda era então focalizada em uma chapa fotográfica, onde aparecia como uma linha.

A primeira pessoa a identificar uma tendência nas linhas da região visível do espectro foi Johann Balmer, um professor de escola primária suíço. Ele percebeu, em 1885, que os comprimentos de todas as linhas até então conhecidas obedeciam à expressão

$$\lambda \propto \frac{n^2}{n^2 - 4} \qquad n = 3, 4, \ldots$$

Pouco tempo depois, o espectroscopista sueco Johannes Rydberg sugeriu uma nova forma para a mesma expressão, que foi muito mais reveladora:

$$\frac{1}{\lambda} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \qquad n = 3, 4, \ldots$$

FIGURA 1.10 (a) Espectro infravermelho, visível e ultravioleta. (b) Espectro completo dos átomos de hidrogênio. As linhas espectrais foram atribuídas a vários grupos chamados de séries, duas das quais aparecem com seus nomes.

Esta expressão é facilmente estendida a outras séries de linhas que foram descobertas, simplesmente substituindo 2^2 por 3^2, 4^2, etc. A forma moderna da expressão geral é escrita comumente em termos da frequência $\nu = c/\lambda$ como

$$\nu = \mathcal{R}\left\{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right\} \qquad n_1 = 1, 2, \ldots, \qquad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \ldots \tag{2}$$

Aqui, $\mathcal{R}$ é uma constante empírica (determinada experimentalmente), hoje conhecida como **constante de Rydberg**. Seu valor é $3{,}29 \times 10^{15}$ Hz. A **série de Balmer** corresponde ao conjunto de linhas com $n_1 = 2$ (e $n_2 = 3, 4, \ldots$). A **série de Lyman**, um conjunto de linhas na região do ultravioleta do espectro, tem $n_1 = 1$ (e $n_2 = 2, 3, \ldots$).

EXEMPLO 1.2

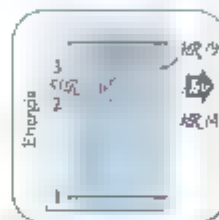
Identificação de uma linha no espectro do hidrogênio

Calcule o comprimento de onda da radiação emitida por um átomo de hidrogênio para $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$. Identifique a linha espectral na Fig. 1.10b.

PLANEJE A frequência é dada pela Eq. 2. Converta a frequência em comprimento de onda usando a Eq. 1. O comprimento de onda deve corresponder a uma das linhas da série de Balmer na Fig. 1.10b.

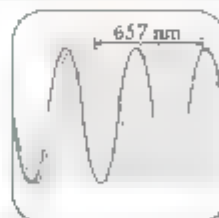
RESOLVA

Da Eq. 2, com $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$,

$$\nu = \mathcal{R}\left\{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right\} = \frac{5}{36}\mathcal{R}$$

De $\lambda\nu = c$,

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{(5\mathcal{R}/36)} = \frac{36c}{5\mathcal{R}}$$

Agora substitua os dados:

$$\lambda = \frac{36 \times \overbrace{(2{,}998 \times 10^8\ \text{m·s}^{-1})}^{c}}{5 \times \underbrace{(3{,}29 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1})}_{\mathcal{R}}} = 6{,}57 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Avalie Este comprimento de onda, 657 nm, corresponde à linha vermelha da série de Balmer no espectro.

Teste 1.2A Repita o cálculo para $n_1 = 2$ e $n_2 = 4$ e identifique a linha espectral na Fig. 1.10b.

[*Resposta:* 486 nm; linha azul]

Teste 1.2B Repita o cálculo para $n_1 = 2$ e $n_2 = 5$ e identifique a linha espectral na Fig. 1.10b.

Se fizermos passar luz branca através de um vapor formado pelos átomos de um elemento, veremos seu *espectro de absorção*, isto é, uma série de linhas escuras sobre um fundo contínuo (Fig. 1.11). As linhas do espectro de absorção têm as mesmas frequências das linhas do espectro de emissão, o que sugere que um átomo só pode *absorver* radiação naquelas frequências. Os espectros de absorção são usados pelos astrônomos para identificar elementos na atmosfera das estrelas.

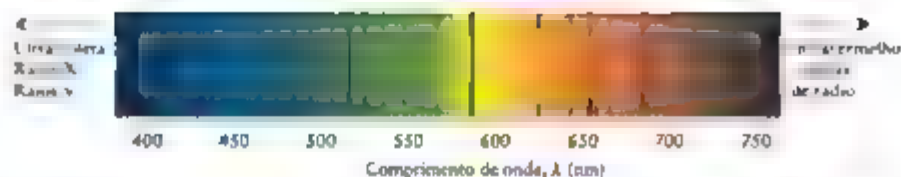



FIGURA 1.11 Quando a luz branca passa por um vapor, a radiação é absorvida pelos átomos em frequências que correspondem às energias de excitação. Nesta pequena seção do espectro do Sol, é possível identificar os átomos de sua atmosfera que absorvem a radiação emitida pelo núcleo do Sol. Muitas das linhas foram atribuídas ao hidrogênio, mostrando que este elemento está presente nas camadas mais externas e mais frias da atmosfera solar.

Podemos começar a entender a presença de linhas espectrais se supusermos que, quando faz parte de um átomo de hidrogênio, um elétron só pode existir com certas energias e que uma linha em um espectro de emissão provém de uma **transição** entre duas das energias permitidas. A presença de linhas espectrais com frequências específicas sugere que a energia de um elétron em um átomo está restrita a uma série de valores discretos chamados de **níveis de energia**. A diferença entre as energias dos dois níveis corresponde à radiação eletromagnética emitida pelo átomo. Se isto é verdade, a fórmula de Rydberg sugere que as energias permitidas são proporcionais a $\mathcal{R}/n^2$, e que as diferenças de energia entre os estados envolvidos nas transições seriam dadas por uma expressão semelhante ao lado direito da fórmula de Rydberg. Mas por que deveria a frequência da radiação emitida ser proporcional àquela diferença de energia? Além disso, por que a constante de Rydberg tem o valor que é observado?

A observação de linhas espectrais discretas sugere que um elétron em um átomo só pode ter certas energias.

TEORIA QUÂNTICA

No fim do século XIX, os cientistas estavam cada vez mais perplexos com as informações que já tinham sobre a radiação eletromagnética e que não podiam ser explicadas pela mecânica clássica. Além disso, as linhas do espectro do hidrogênio permaneciam sem explicação. A partir de 1900, porém, foi feita uma série de sugestões inovadoras e, já em 1927, os problemas haviam sido resolvidos, somente para serem substituídos por questões novas e mais intrigantes. Nesta parte do capítulo, descreveremos estas novas questões e sua solução em termos da mecânica quântica. Veremos, então, alguns dos resultados característicos e revolucionários trazidos pela mecânica quântica que nos ajudarão a entender a estrutura atômica, a começar pelo átomo de hidrogênio.

1.4 Radiação, quanta e fótons

FIGURA 1.12 Intensidade da radiação emitida por um corpo-negro aquecido em função do comprimento de onda. Com o aumento da temperatura, a energia total emitida (a área sob a curva) cresce rapidamente e o máximo da intensidade da emissão desloca-se para comprimentos de onda menores. (Para obter a energia em um volume V e nos comprimentos de onda λ e $\lambda + \Delta\lambda$, multiplique a densidade de energia por V e $\Delta\lambda$.)

Informações importantes sobre a natureza da radiação eletromagnética vêm da observação de objetos aquecidos. Em altas temperaturas, um objeto aquecido brilha com muita intensidade — o fenômeno da **incandescência**. Quando a temperatura sobe ainda mais, ele brilha com mais intensidade e a cor da luz emitida passa sucessivamente do vermelho ao laranja e ao amarelo, até chegar ao branco. Estas são observações *qualitativas*. Para entender o que significa a mudança de cor, os cientistas tiveram de estudar o efeito *quantitativamente*. Eles mediram a intensidade da radiação em cada comprimento de onda e repetiram as medidas em várias temperaturas diferentes. Esses experimentos provocaram uma das maiores revoluções já ocorridas na ciência. A Figura 1.12 mostra alguns dos resultados experimentais. O "objeto quente" é conhecido como **corpo-negro** (embora ele esteja emitindo a cor branca porque está muito quente!). O nome significa que o objeto não tem preferência em absorver ou emitir um determinado comprimento de onda em especial. As curvas na Figura 1.12 mostram a intensidade da **radiação do corpo-negro**, isto é, a radiação emitida por um corpo-negro em diferentes comprimentos de onda quando a temperatura varia. Note que, quando a temperatura aumenta, a intensidade do máximo da radiação emitida ocorre em comprimentos de onda cada vez mais curtos.

Ponto para pensar: Por que um objeto de metal aquecido primeiro brilha com a cor vermelha e depois com a cor branca?

Duas informações experimentais cruciais para o desenvolvimento de um modelo para a radiação do corpo-negro foram descobertas no fim do século XIX. Em 1879, Josef Stefan investigava o aumento do brilho do corpo-negro quando um objeto era aquecido e descobriu que a intensidade total emitida em todos os comprimentos de onda aumentava com a quarta potência da temperatura absoluta (Fig.1.13). Esse resultado quantitativo é hoje conhecido como a **lei de Stefan-Boltzmann**, geralmente escrita como

O nome *Lei de Stefan-Boltzmann* é uma homenagem à contribuição teórica de Ludwig Boltzmann.

$$\text{Intensidade total} = \text{constante} \times T^4 \qquad (3a)$$

O valor experimental da constante é $5{,}67 \times 10^{-8}\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$, em que W está em watts ($1\ \text{W} = 1\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$). Poucos anos depois, em 1893, Wilhelm Wien examinou a mudança da cor da radiação do corpo-negro com o aumento da temperatura e descobriu que o comprimento de onda que corresponde ao máximo de intensidade, λ_{max}, é inversamente proporcional à temperatura absoluta, $\lambda_{max} \propto 1/T$, isto é, quando T aumenta, o comprimento de onda diminui; logo, $\lambda_{max} \times T$ é constante (Fig. 1.14). Esse resultado quantitativo é conhecido como **lei de Wien**, normalmente escrita como

$$T\lambda_{max} = \text{constante} \qquad (3b)$$

O valor empírico (experimental) da constante nessa expressão é 2,9 K·mm.

FIGURA 1.13 A intensidade total da radiação emitida por um corpo-negro aquecido aumenta com a quarta potência da temperatura. Por isso, um objeto a 1.000 K emite cerca de 120 vezes mais energia do que o mesmo objeto em 300 K.

EXEMPLO 1.3

Uso da radiação do corpo-negro para determinar a temperatura

Uma estrela pode ser considerada um corpo-negro, logo, podemos usar as propriedades da radiação do corpo-negro para medir sua temperatura. A intensidade máxima de radiação solar ocorre a 490 nm. Qual é a temperatura da atmosfera do Sol?

Antecipe Lembremo-nos de que a temperatura de objetos que brilham com cor branca é de alguns milhares de graus.

PLANEJE Use a lei de Wien na forma $T = \text{constante}/\lambda_{max}$.

RESOLVA

De $T = \text{constante}/\lambda_{max}$

$$T = \frac{\overbrace{2{,}9 \times 10^{-3}\ \text{m}\cdot\text{K}}^{2{,}9\ \text{mm}}}{\underbrace{4{,}90 \times 10^{-7}\ \text{m}}_{490\ \text{nm}}} = \frac{2{,}9 \times 10^{-3}}{4{,}90 \times 10^{-7}}\ \text{K} = 5{,}9 \times 10^{3}\ \text{K}$$

Avalie A temperatura da atmosfera do Sol é de cerca de 5900 K, de acordo com nossa expectativa.

Teste 1.3A Descobriu-se, em 1965, que o universo é atravessado por radiação eletromagnética com o máximo em 1,05 mm (na região das micro-ondas). Qual é a temperatura do "vácuo"?

[*Resposta:* 2,76 K]

Teste 1.3B Uma gigante vermelha é uma estrela que está nos estágios finais de evolução. O comprimento de onda máximo médio da radiação é 700. nm, o que mostra que as gigantes vermelhas esfriam quando estão morrendo. Qual é a temperatura média da atmosfera das gigantes vermelhas?

FIGURA 1.14 Quando a temperatura aumenta (1/*T* decresce), o comprimento de onda do máximo de emissão desloca-se para valores menores.

Para os cientistas do século XIX, a maneira óbvia de explicar as leis da radiação dos corpos-negros era usar a física clássica para derivar suas características. Eles, entretanto, descobriram, com muita surpresa, que as características deduzidas não estavam de acordo com as observações experimentais. O pior de tudo era a **catástrofe do ultravioleta**: a física clássica previa que qualquer corpo-negro que estivesse em uma temperatura diferente de zero deveria emitir radiação ultravioleta intensa, além de raios X e raios γ. De acordo com a física clássica, qualquer objeto muito quente deveria devastar a região em volta dele com suas radiações de alta frequência. Até mesmo o corpo humano, em 37°C, deveria brilhar no escuro. Não existiria, de fato, a escuridão.

RESOLVA

(a) De $E(1 \text{ fóton}) = h\nu$,

$$E(1 \text{ fóton}) = (6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J·s}) \times (6{,}4 \times 10^{14} \text{ Hz}) = 4{,}2 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(b) De $E(\text{por mol de fótons}) = N_A E$,

$$E(\text{por mol de fótons}) = (6{,}022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (4{,}2 \times 10^{-19} \text{ J})$$

$$= 2{,}5 \times 10^5 \text{ J·mol}^{-1}, \text{ ou } 250 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Para derivar a energia em (a), usamos 1 Hz = 1 s^{-1}, logo J·s × Hz = J·s × s^{-1} = J.

Teste 1.4A Qual é a energia de um fóton de luz amarela de frequência $5{,}2 \times 10^{14}$ Hz?

[*Resposta:* $3{,}4 \times 10^{-19}$ J]

Teste 1.4B Qual é a energia de um fóton de luz laranja de frequência $4{,}8 \times 10^{14}$ Hz?

FIGURA 1.16 No efeito fotoelétrico, um fóton com energia $h\nu$ atinge a superfície de um metal e sua energia é absorvida por um elétron. Se a energia do fóton é maior do que a função de trabalho, Φ, do metal, o elétron absorve energia suficiente para se libertar do metal. A energia cinética do elétron ejetado é a diferença entre a energia do fóton e a função de trabalho, $\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$.

As características do efeito fotoelétrico são facilmente explicadas se considerarmos a radiação eletromagnética em termos de fótons. Se a radiação incidente tem frequência ν, ela é formada por um feixe de fótons de energia $h\nu$. Essas partículas colidem com os elétrons do metal. A energia necessária para remover um elétron da superfície de um metal é chamada de **função de trabalho** do metal e representada por Φ (fi maiúsculo). Se a energia do fóton é inferior à energia necessária para remover um elétron do metal, não ocorrerá a ejeção do elétron, independentemente da intensidade da radiação. Se a energia do fóton, $h\nu$, é maior do que Φ, então um elétron com energia cinética $E_c = \frac{1}{2}m_e v^2$, igual à diferença de energia do fóton e a função de trabalho, $E_c = h\nu - \Phi$, é emitido (Fig. 1.16). Segue-se que

$$\underbrace{\tfrac{1}{2}m_e v^2}_{\text{Energia cinética do elétron ejetado}} = \underbrace{h\nu}_{\text{Energia fornecida pelo fóton}} - \underbrace{\Phi}_{\text{Energia necessária para ejetar o fóton}} \quad (5)$$

O que esta equação nos diz? Como a energia cinética dos elétrons ejetados varia linearmente com a frequência, um gráfico da energia cinética contra a frequência da radiação deveria se parecer com o gráfico da Fig. 1.17, uma linha reta de inclinação igual a h, que é a mesma para todos os metais e com interseção com o eixo vertical em −Φ, característica do metal. A interseção com o eixo horizontal (que corresponde a um elétron ejetado com energia cinética igual a zero) é sempre igual a Φ/h.

Agora, podemos interpretar os resultados experimentais do efeito fotoelétrico à luz da teoria de Einstein.

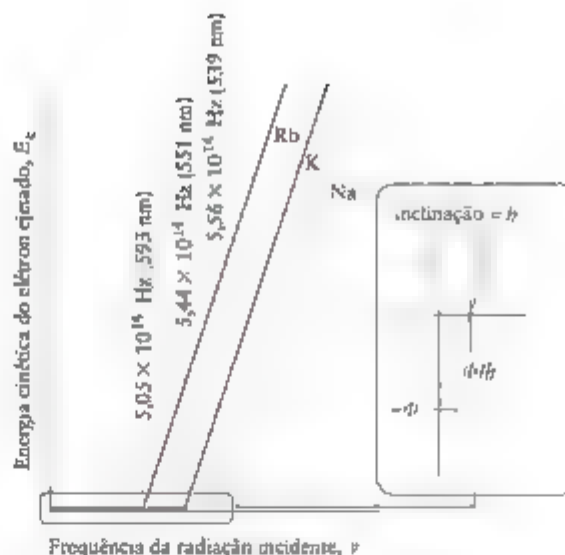
1. Um elétron só pode ser expelido do metal se receber do fóton, durante a colisão, uma quantidade mínima de energia igual à função de trabalho, Φ. Assim, a frequência da radiação deve ter um valor mínimo para que elétrons sejam ejetados. Essa frequência mínima depende da função de trabalho – logo, da natureza do metal (Fig. 1.17).
2. Se o fóton tem energia suficiente, a cada colisão observa-se a ejeção imediata de um elétron.
3. A energia cinética do elétron ejetado do metal aumenta linearmente com a frequência da radiação incidente, de acordo com a Eq. 5.

EXEMPLO 1.5

Análise do efeito fotoelétrico

A velocidade de um elétron emitido pela superfície de uma amostra de potássio pela ação de um fóton é 668 km·s⁻¹. (a) Qual é a energia cinética do elétron ejetado? (b) Qual é o comprimento de onda da radiação que provocou a fotoejeção do elétron? (c) Qual é o comprimento de onda mais longo de radiação eletromagnética capaz de ejetar elétrons do potássio? A função de trabalho do potássio é 2,29 eV.

Continua →

FIGURA 1.17 Quando fótons atingem um metal, não ocorre emissão de elétrons a menos que a radiação incidente tenha frequência superior a um determinado valor, característico do metal. A energia cinética dos elétrons ejetados varia linearmente com a frequência da radiação incidente. A expansão mostra a relação entre a inclinação da reta e as duas interseções com os parâmetros da Eq. 5.

EXEMPLO 1.5 *Continuação*

PLANEJE (a) Use a expressão $E_c = \frac{1}{2}m_ev^2$ para determinar a energia do elétron ejetado. Para usar unidades SI (o que é sempre aconselhável nos cálculos), converta primeiro a velocidade em metros por segundo. (b) A energia do elétron ejetado é igual à diferença de energia entre a radiação incidente e a função de trabalho (Eq. 5). O fóton deve fornecer energia suficiente para ejetar o elétron da superfície (a função de trabalho) e fazê-lo mover-se a 668 $km \cdot s^{-1}$. Converta o valor da função de trabalho em joules e use a Eq. 5 para determinar o valor de $h\nu$ do fóton. Use depois $\lambda\nu = c$ para converter aquela energia em comprimento de onda. Os fatores de conversão e as constantes fundamentais podem ser encontrados no final do livro. (c) O comprimento de onda mais longo de radiação que pode ejetar elétrons de uma substância é o comprimento de onda que resulta em elétrons ejetados com energia cinética igual a zero.

RESOLVA

(a) De $E_c = \frac{1}{2}m_ev^2$

$$E_c = \frac{1}{2} \times (9,109 \times 10^{-31}\ kg) \times (6,68 \times 10^5\ m \cdot s^{-1})^2$$
$$= 2,03 \times 10^{-19}\ J$$

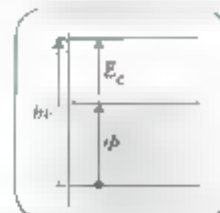
(b) Converta a função de trabalho de eletronvolts para joules.

$$2,29\ eV \times \frac{1,602 \times 10^{-19}\ J}{1\ eV} = 3,67 \times 10^{-19}\ J$$

De $\frac{1}{2}m_ev^2 = h\nu - \Phi$, $h\nu = \Phi + \frac{1}{2}m_ev^2 = \Phi + E_c$

$$h\nu = 3,67 \times 10^{-19}\ J + 2,03 \times 10^{-19}\ J = 5,70 \times 10^{-19}\ J$$

logo

$$\nu = \frac{5,70 \times 10^{-19}\ J}{h}$$

Agora use $\lambda = c/\nu$:

$$\lambda = \frac{(3,00 \times 10^8\ m \cdot s^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34}\ J \cdot s)}{5,70 \times 10^{-19}\ J}$$
$$= 3,49 \times 10^{-7}\ m \quad \text{ou} \quad 349\ nm$$

(c) Para encontrar o comprimento de onda mais longo de radiação capaz de ejetar um elétron, faça $E_c = 0$ na Eq. 5, de modo que $h\nu = \Phi$ e, portanto, $\lambda = hc/\Phi$

$$\lambda = \frac{(3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})}{3{,}67 \times 10^{-19}\ \text{J}}$$

$$= 5{,}42 \times 10^{-7}\ \text{m} \quad \text{ou} \quad 542\ \text{nm}$$

Teste 1.5A A função de trabalho do zinco é 3,63 eV. Qual é o comprimento de onda mais longo de radiação eletromagnética capaz de ejetar elétrons do zinco?

[Resposta: 342 nm]

Teste 1.5B A velocidade de um elétron emitido pela superfície de uma amostra de zinco por um fóton é 785 km·s⁻¹. (a) Qual é a energia cinética do elétron ejetado? (b) A função de trabalho do zinco é 3,63 eV. Qual é o comprimento de onda da radiação que provocou a fotoejeção do elétron?

FIGURA 1.18 Quando um átomo sofre uma transição de um estado de energia mais alta para um estado de energia mais baixa, ele perde energia, que é dissipada na forma de um fóton. Quanto maior for a diferença de energia, maior será a frequência (e menor o comprimento de onda) da radiação emitida. Compare a alta frequência da emissão durante a transição a partir do estado A com a transição a partir do estado B.

A existência de fótons e a relação entre a energia e a frequência de um fóton ajudam a responder uma das questões colocadas pelo espectro do átomo de hidrogênio. No fim da Seção 1.3 começamos a ver que uma linha espectral provém de uma transição entre dois níveis de energia. Agora podemos ver que se a diferença de energia é dissipada como um fóton, a frequência de uma linha individual de um espectro está relacionada à diferença de energia entre dois níveis de energia envolvidos na transição (Fig. 1.18):

$$h\nu = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} \qquad (6)^*$$

Esta relação é chamada de **condição de frequência de Bohr**. Se as energias à direita da expressão são proporcionais a $h\mathcal{R}/n^2$, então explicamos a fórmula de Rydberg. Ainda temos de explicar por que as energias têm essa forma, mas já progredimos.

Estudos da radiação de corpos-negros levaram à hipótese de Planck da quantização da radiação eletromagnética. O efeito fotoelétrico fornece evidência da natureza de partícula da radiação eletromagnética.

1.5 Dualidade onda-partícula da matéria

FIGURA 1.19 Nesta ilustração, os máximos das ondas de radiação eletromagnética são representados por linhas de cor laranja. Quando a radiação, que vem da esquerda (as linhas verticais), passa através de duas fendas muito próximas, ondas circulares são geradas em cada fenda. Onde estas ondas interferem construtivamente (como indicado pelas posições das linhas pontilhadas), uma linha brilhante pode ser vista no anteparo atrás das fendas. Quando a interferência é destrutiva, o anteparo permanece escuro.

O efeito fotoelétrico dá forte suporte à visão de que a radiação eletromagnética consiste em fótons que se comportam como partículas. Entretanto, existem muitas outras evidências que mostram que a radiação eletromagnética comporta-se como ondas! A evidência mais contundente é a **difração**, o padrão de intensidades máximas e mínimas geradas por um objeto colocado no caminho de um feixe de luz (Fig. 1.19). Um padrão de difração é obtido quando máximos e mínimos de ondas que viajam por um caminho interferem em máximos e mínimos de ondas que viajam por outro caminho. Se os máximos coincidem, a amplitude da onda (sua altura) aumenta e dizemos que ocorre **interferência construtiva** (Fig. 1.20a). Se os máximos de uma onda coincidem com os mínimos de outra onda, a amplitude da onda diminui e dizemos que ocorre **interferência destrutiva** (Fig. 1.20b). Este efeito é a base física de muitas técnicas úteis para o estudo da matéria. Assim, por exemplo, a difração de raios X é uma das mais importantes ferramentas para o estudo da estrutura de moléculas (veja Técnica Principal 4, após o Capítulo 5).

Você pode perceber por que os cientistas estavam perplexos! Os resultados de alguns experimentos (o efeito fotoelétrico) os levavam a ver a radiação eletromagnética como algo semelhante a partículas. Os de outros experimentos (difração) os levavam a vê-la, com igual firmeza, como ondas. Isso nos conduz ao coração da física moderna. Os experimentos

FIGURA 1.20 (a) Interferência construtiva. As duas ondas componentes (à esquerda) estão "em fase", isto é, os máximos e os mínimos coincidem. A resultante (à direita) tem amplitude igual à soma das amplitudes das ondas componentes. O comprimento de onda da radiação não é modificado pela interferência, somente a amplitude. (b) Interferência destrutiva. As duas ondas componentes estão "fora de fase", ou seja, os máximos de uma coincidem com os mínimos da outra. A onda resultante tem amplitude muito menor do que no caso da interferência construtiva de cada componente.

nos obrigam a aceitar a **dualidade onda-partícula** da radiação eletromagnética, que combina os conceitos de ondas e de partículas. No modelo de ondas, a intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. No modelo de partículas, a intensidade é proporcional ao número de fótons presentes em cada instante.

Se a radiação eletromagnética, que por longo tempo foi interpretada apenas como ondas, tem caráter dual, será que a matéria, que desde a época de Dalton foi entendida como sendo constituída por partículas, poderia ter propriedades de ondas? Em 1925, o cientista francês Louis de Broglie sugeriu que *todas* as partículas deveriam ser entendidas como tendo propriedades de ondas. Ele sugeriu, também, que o comprimento de onda associado à "onda da partícula" é inversamente proporcional à massa da partícula, m, e à velocidade, v, e que

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{7a}$$

O produto da massa pela velocidade é chamado de **momento linear**, p, de uma partícula e, então, essa expressão pode ser escrita de forma mais simples, a chamada **relação de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \text{(7b)*}$$

EXEMPLO 1.6

Cálculo do comprimento de onda de uma partícula

Para apreciar o porquê de as propriedades de onda das partículas não serem facilmente detectadas, calcule o comprimento de onda de uma partícula de massa 1 g viajando em 1 m·s^{-1}.

Antecipe Como a partícula é muito mais pesada do que qualquer partícula subatômica, devemos esperar um comprimento de onda muito curto.

PLANEJE Use a Eq. 7a para encontrar o comprimento de onda de uma partícula de massa conhecida.

RESOLVA

De $\lambda = h/mv$,

$$\lambda = \frac{6{,}626\times10^{-34}\ \text{J·s}}{(1\times10^{-3}\ \text{kg})\times(1\ \text{m·s}^{-1})} = \frac{6{,}626\times10^{-34}\ \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}\text{·s}}{1\times10^{-3}\ \text{kg·m·s}^{-1}}$$

$$= 7\times10^{-31}\ \text{m}$$

Avalie Como esperado, esse comprimento de onda é muito pequeno para ser detectado. O mesmo se aplica a qualquer objeto macroscópico (visível) que viaje em velocidades normais.

Uma nota em boa prática: Observe que em todos os cálculos mantivemos todas as unidades, escrevendo-as separadamente e então cancelando-as e multiplicando-as como números comuns. Nós não "achamos", simplesmente, que o comprimento de onda apareceria em metros. Este procedimento o ajudará a detectar erros e garantirá que sua resposta tem as unidades corretas.

Teste 1.6A Calcule o comprimento de onda de um elétron que viaja a 1/1000 da velocidade da luz (veja a massa do elétron no final deste livro).

[*Resposta:* 2,43 nm]

Teste 1.6B Calcule o comprimento de onda de uma bala de espingarda de massa 5,0 g viajando a duas vezes a velocidade do som (a velocidade do som é 331 m·s^{-1}).

O caráter ondulatório dos elétrons pôde ser observado quando foi demonstrado que eles sofrem difração. O experimento foi realizado em 1925 por dois cientistas norte-ame-

ricanos, Clinton Davisson e Lester Germer, que focalizaram um feixe de elétrons rápidos em um monocristal de níquel. O arranjo regular dos átomos do cristal, cujos núcleos estão separados por 250 pm, funciona como uma rede que difrata as ondas e eles observaram um padrão de difração (Fig. 1.21). Desde então, descobriu-se que algumas moléculas sofrem difração e não há mais dúvidas de que as partículas têm caráter de onda. Por isso, a difração de elétrons é agora uma técnica importante na determinação da estrutura de moléculas e na exploração da estrutura de superfícies sólidas.

Os elétrons (e a matéria em geral) têm propriedades de ondas e de partículas.

FIGURA 1.21 Davisson e Germer mostraram que os elétrons produzem um padrão de difração quando refletidos em um cristal. G. P. Thomson, trabalhando em Aberdeen, Escócia, mostrou que eles também fornecem um padrão de difração quando atravessam uma folha muito fina de ouro. Este último resultado é mostrado aqui. G. P. Thomson era filho de J. J. Thomson, que identificou o elétron (Seção 1.1). Ambos receberam o Prêmio Nobel: J. J. Thomson por mostrar que o elétron é uma partícula e G. P. por mostrar que o elétron é uma onda.

1.6 Princípio da incerteza

A descoberta da dualidade onda-partícula não somente mudou nossa compreensão da radiação eletromagnética e da matéria, como também abalou as fundações da física clássica. Na mecânica clássica, uma partícula tem uma **trajetória** definida, isto é, segue um caminho em que a localização e o momento linear são especificados a cada instante. Por outro lado, não é possível especificar a localização precisa de uma partícula se ela se comporta como onda. Imagine uma onda em uma corda de violão, que se espalha por toda a corda, sem se localizar em um ponto determinado. Uma partícula com um momento linear determinado tem comprimento de onda determinado, mas, como não faz sentido falar da localização de uma onda, não é possível especificar a localização da partícula que tem um momento linear determinado. A dualidade significa que o elétron de um átomo de hidrogênio não pode ser descrito como estando em uma órbita ao redor do núcleo com uma trajetória definida. A ideia comum do elétron em uma órbita ao redor do núcleo está errada.

Esta dificuldade não pode ser resolvida. A dualidade onda-partícula elimina a possibilidade de descrever a localização se o momento linear é conhecido e, assim, não se pode especificar a trajetória das partículas. Se soubermos que a partícula está *aqui* neste instante, não podemos dizer *nada* sobre onde ela estará um instante depois! A impossibilidade de conhecer a posição com precisão se o momento linear é precisamente conhecido é um aspecto da **complementaridade** de posição e momento, isto é, se uma propriedade é conhecida, a outra não o pode ser. O **princípio da incerteza de Heisenberg**, formulado pelo cientista alemão Werner Heisenberg, em 1927, expressa quantitativamente essa complementaridade ao estabelecer que se a localização de uma partícula é conhecida com incerteza Δx, então o momento linear, p, paralelo ao eixo x somente pode ser conhecido simultaneamente com a incerteza Δp, em que

$$\Delta p \Delta x \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad (8)^*$$

O símbolo $\hbar$, que é lido como "h barrado", significa $h/2\pi$, uma combinação útil, encontrada frequentemente na mecânica quântica.

O que essa equação nos diz? O produto das incertezas em duas medidas simultâneas não pode ser menor do que um certo valor constante. Portanto, se a incerteza na posição é muito pequena (Δx muito pequeno), então a incerteza no momento linear deve ser muito grande, e vice-versa (Fig. 1.22).

FIGURA 1.22 Representação do princípio da incerteza. (a) A localização da partícula está mal definida; assim, o momento da partícula (representado pela flecha) pode ser especificado com precisão razoável. (b) A localização da partícula está bem definida e, assim, o momento não pode ser especificado com muita precisão.

EXEMPLO 1.7

Utilização do princípio da incerteza

Estime a incerteza mínima (a) na posição de uma bola de gude de massa 1,0 g, sabendo que sua velocidade é conhecida no intervalo $\pm 1{,}0\ mm \cdot s^{-1}$, e (b) na velocidade de um elétron confinado em um diâmetro de um átomo típico (200. pm).

Antecipe Devemos esperar que a incerteza na posição de um objeto pesado, como uma bola de gude, seja muito pequena, mas que a incerteza da velocidade de um elétron, que é muito leve e está confinado em uma região de diâmetro pequeno, seja muito grande.

PLANEJE (a) A incerteza Δp é igual a $m\Delta v$, em que Δv é a incerteza da velocidade. Usa-se, então, a Eq. 8 para estimar a incerteza mínima na posição, Δx, ao longo da direção da tra-

Continua →

EXEMPLO 1.7 *Continuação*

jetória da bola de gude a partir de $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2}\hbar$ (o menor valor do produto das incertezas). (b) Pode-se assumir que Δx é o diâmetro de um átomo e usar a Eq. 8 para estimar Δp. Com a massa do elétron dada no final do livro, podemos achar Δv a partir de $\Delta p = m\Delta v$.

RESOLVA (a) Primeiro escreva a massa e a velocidade usando a base de unidades SI. A massa, m, é $1,0 \times 10^{-3}$ kg, e a incerteza da velocidade, Δv, é $2 \times (1,0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}})$. A incerteza mínima na posição, Δx, é

De $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2}\hbar$ e $\Delta p = m\Delta v$,

$$m\Delta v \Delta x = \frac{\hbar}{2} \quad \text{ou} \quad \Delta x = \frac{\hbar}{2m\Delta v}$$

De $\Delta x = \hbar/2m\Delta v$,

$$\Delta x = \frac{1,054\,57 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}}{2 \times \underbrace{(1,0 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg})}_{1,0\ \mathrm{g}} \times \underbrace{(2,0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}})}_{2,0\ \mathrm{mm \cdot s^{-1}}}}$$

$$= \frac{1,054\,57 \times 10^{-34}}{2 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 2,0 \times 10^{-3}} \frac{\mathrm{J \cdot s}}{\mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}}$$

$$= 2,6 \times 10^{-29} \frac{\mathrm{kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot s}}{\mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}} = 2,6 \times 10^{-29}\ \mathrm{m}$$

Avalie Como esperado, esta incerteza é muito pequena.

Uma nota em boa prática Note que, para manipular as unidades, expressamos as unidades derivadas (neste caso, J) em termos das unidades fundamentais. Observe, também, que estamos usando os valores mais precisos das constantes fundamentais dadas no final do livro, em vez dos valores menos precisos dados no texto, para garantir valores confiáveis.

(b) A massa de um elétron é dada no final do livro. O diâmetro do átomo é 200×10^{-12} m, ou $2,00 \times 10^{-10}$ m. A incerteza da velocidade, Δv, é igual a $\Delta p/m$:

De $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2}\hbar$ e $\Delta p = m\Delta v$,

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \overset{\Delta p = \hbar/2\Delta x}{=} \frac{\hbar}{2m\Delta x}$$

De $\Delta x = \hbar/2m\Delta v$,

$$\Delta v = \frac{1,054\,57 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}}{2 \times \underbrace{(9,109\,39 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg})}_{m_e} \times \underbrace{(2,00 \times 10^{-10}\ \mathrm{m})}_{200\ \mathrm{pm}}}$$

$$= \frac{1,054\,57 \times 10^{-34}}{2 \times 9,109\,39 \times 10^{-31} \times 2,00 \times 10^{-10}} \frac{\mathrm{J \cdot s}}{\mathrm{kg \cdot m}}$$

$$= 2,89 \times 10^{5} \frac{\overbrace{\mathrm{kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}}}^{\mathrm{J}} \cdot \mathrm{s}}{\mathrm{kg \cdot m}} = 2,89 \times 10^{5}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

Avalie Como predito, a incerteza da velocidade do elétron é muito grande, cerca de $\pm 150\ \mathrm{km \cdot s^{-1}}$.

A equação de Schrödinger é uma "equação diferencial", isto é, uma equação que relaciona as derivadas de uma função (neste caso, a segunda derivada de ψ, $d^2\psi/dx^2$) com o valor da função em cada ponto. As derivadas são revistas no apêndice E.

mente (só precisaremos saber a forma de algumas de suas soluções e não como elas foram obtidas), é importante saber com o que elas se parecem. Para uma partícula de massa m que se move em uma dimensão com energia potencial $V(x)$, a equação é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \qquad (9a)$$

O termo $d^2\psi/dx^2$ pode ser considerado uma medida da curvatura da função de onda. O lado esquerdo da equação de Schrödinger é normalmente escrito como $H\psi$, em que H é chamado de **hamiltoniano** do sistema, e a equação toma a forma aparentemente simples

$$H\psi = E\psi \qquad (9b)$$

A equação de Schrödinger é usada para calcular a função de onda ψ e a energia E correspondente. Para entender o que está envolvido, veremos um dos sistemas mais simples, uma partícula de massa m confinada entre duas paredes rígidas separadas por uma distância L, sistema conhecido como **partícula em uma caixa** (Fig. 1.25). A equação pode ser resolvida facilmente para este sistema (como mostramos abaixo). A idéia é que somente alguns comprimentos de onda podem existir na caixa, exatamente como ocorre com uma corda esticada, que só aceita certos comprimentos de onda. Pense na corda de um violão. Como ela está presa nas duas extremidades, só pode adotar formas como as mostradas na Fig. 1.25. As formas das funções de onda são idênticas às das vibrações de um fio esticado e suas formas matemáticas obedecem à descrição de uma onda estacionária. Sua forma matemática é

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad (10)$$

O número inteiro n determina as funções de onda e é chamado de "número quântico". Em geral, um **número quântico** é um inteiro (algumas vezes, Seção 1.10, a metade de um número inteiro) que determina a função de onda, especifica um estado e pode ser usado para calcular o valor de uma propriedade do sistema. Pode-se, por exemplo, usá-lo para encontrar uma expressão para as energias associadas a cada função de onda.

FIGURA 1.25 Arranjo conhecido como "partícula em uma caixa", em que uma partícula de massa m é confinada entre duas paredes impenetráveis, separadas pela distância L. Mostramos as primeiras seis funções de onda e suas energias. Os números à esquerda são os valores do número quântico n. Observe que existe uma energia do ponto zero porque n não pode ser zero.

COMO FAZEMOS ISSO (NÍVEL 1)?

A energia cinética de uma partícula de massa m relaciona-se com sua velocidade, v, por $E_c = \frac{1}{2}mv^2$. Podemos associar essa energia ao comprimento de onda da partícula, lembrando que o momento linear é $p = mv$ e usando a relação de Broglie (Eq. 7):

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{(mv)^2}{m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{(h/\lambda)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Consideramos que a energia potencial da partícula é zero em qualquer lugar dentro da caixa e, então, a energia total, E, é dada somente pela expressão de E_c.

Neste ponto, podemos ver que (como em uma corda de violão) somente o conjunto dos múltiplos inteiros da metade do comprimento de onda pode existir na caixa (veja a Fig. 1.25, as ondas têm um antinodo (máximos e mínimos), dois antinodos, três antinodos, e assim por diante, cada antinodo correspondendo a uma meia onda). Em outras palavras, os comprimentos de onda possíveis para uma caixa de comprimento L devem satisfazer a condição

$$L = \frac{1}{2}\lambda, \lambda, \frac{3}{2}\lambda, \ldots = n \times \frac{1}{2}\lambda, \text{ com } n = 1, 2, \ldots$$

Portanto, os comprimentos de onda permitidos são

$$\lambda = 2L/n, \text{ com } n = 1, 2, \ldots$$

Quando esta expressão de λ é inserida na expressão da energia, tem-se

$$E_n = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m(2L/n)^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

COMO FAZEMOS ISSO (NÍVEL 2)?

A maneira mais exata – e mais geral – de encontrar os níveis de energia da partícula em uma caixa é resolver a equação de Schrödinger. Em primeiro lugar, devemos lembrar que a energia potencial da partícula é zero em qualquer ponto dentro da caixa. Assim, $V(x) = 0$ e a equação que devemos resolver é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

As equações diferenciais são comumente resolvidas levando em conta a forma particular da solução e substituindo-a na equação original. Uma equação como essa admite soluções como

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx$$

em que A, B e k são constantes. Isso pode ser verificado pela substituição das soluções na equação diferencial e o uso de $d(\operatorname{sen} kx)/dx = k \cos kx$ e $d(\cos kx)/dx = -k \operatorname{sen} kx$:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{d^2}{dx^2}(A \operatorname{sen} kx + B \cos kx) = \frac{d}{dx}(kA \cos kx - kB \operatorname{sen} kx)\\ &= -k^2 A \operatorname{sen} kx - k^2 B \cos kx = -k^2(A \operatorname{sen} kx + B \cos kx)\\ &= -k^2\psi\end{aligned}$$

Esta expressão tem a mesma forma da equação de Schrödinger e é exatamente a mesma se $k^2 = 2mE/\hbar^2$. Segue-se daí que

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = \frac{k^2(h/2\pi)^2}{2m} = \frac{k^2h^2}{8\pi^2 m}$$

Temos agora de encontrar o valor das constantes A, B e k que aparecem em $\psi(x)$ e E. O primeiro ponto a observar é que, para ser aceitável, a função de onda, como uma corda de violão, tem de variar suavemente. Como a corda de um violão, a função de onda não pode passar bruscamente de um valor finito nas imediações da parede para zero quando a toca. Portanto, para uma caixa de comprimento L, $\psi(x)$ deve ser zero nas paredes da caixa, em $x = 0$ e $x = L$. Costuma-se chamar essas restrições de "condições de contorno". Portanto, ao fazermos $x = 0$ e usarmos $\operatorname{sen} 0 = 0$ e $\cos 0 = 1$ em $\psi(x) = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx$, encontramos $\psi(0) = B$. Entretanto, $\psi(0) = 0$; logo, $B = 0$ e a função de onda é

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} kx$$

Essa expressão já se parece com a Eq. 10. Para encontrar o valor de k, devemos usar a segunda condição de contorno, isto é, $\psi(L) = 0$; ou seja,

$$\psi(L) = A \operatorname{sen} kL = 0$$

A não pode ser zero, porque $\psi(x)$ seria zero em qualquer ponto, isto é, a partícula não estaria dentro da caixa. Por isso, para garantir que $\psi(L) = 0$, devemos usar a relação $\operatorname{sen} n\pi = 0$, com $n = 1, 2, \ldots$, e fazer $kL = n\pi$. Temos, agora, que

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad n = 1, 2, \ldots$$

e, substituindo $k = n\pi/L$ na expressão de E, chegamos a

$$E = \frac{k^2h^2}{8\pi^2 m} = \frac{(n\pi/L)^2h^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

exatamente como encontramos no nível 1. Podemos observar que a quantização da energia é uma consequência direta da imposição das condições de contorno sobre a função de onda.

Para encontrar a última constante, A, temos de usar o fato de que a probabilidade de encontrar a partícula em uma região de comprimento dx em x é $\psi(x)^2 dx$, e que a probabilidade total de encontrar a partícula entre $x = 0$ e $x = L$ é a soma (integral) dessas probabilidades. Como a probabilidade total deve ser igual a um (a partícula deve estar em algum lugar dentro da caixa), "normalizamos" a função de onda, isto é, fazemos a integral igual a 1:

$$\int_0^L \psi(x)^2 dx = A^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

Por convenção, $\operatorname{sen}^2 x$ significa $(\operatorname{sen} x)^2$.

O valor da integral é $L/2$; logo, $A^2L/2 = 1$ e a forma final da função de onda é a que já foi apresentada na Eq. 10.

Vimos que as energias permitidas para uma partícula de massa m em uma caixa de uma dimensão de comprimento L são

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{11}$$

O que esta equação nos diz? Como a massa, m, da partícula aparece no denominador, para um dado comprimento da caixa, os níveis de energia são mais baixos para partículas pesadas do que para partículas leves. Como o comprimento da caixa aparece no denominador, como L^2, quando as paredes se aproximam (L menor), a energia sobe rapidamente.

Uma surpreendente conclusão da Eq. 11 é que a energia da partícula é **quantizada**, isto é, ela está restrita a uma série de valores discretos chamados de **níveis de energia**. De acordo com a mecânica clássica, um objeto pode ter qualquer energia total — alta, baixa ou qualquer valor intermediário. Assim, uma partícula em uma caixa poderia, do ponto de vista clássico, saltar de uma parede à outra com qualquer velocidade e, portanto, com qualquer energia cinética. De acordo com a mecânica quântica, porém, a energia é quantizada, isto é, somente certos comprimentos de onda podem ser admitidos para a partícula em uma caixa. Uma analogia da diferença entre as descrições clássica e quântica da energia é a diferença entre as descrições macroscópica e molecular da água: quando despejamos água de um balde, ela parece ser um fluido contínuo que pode ser transferido em qualquer quantidade, grande ou pequena; entretanto, a menor quantidade que conseguimos transferir é uma molécula de H_2O, um "quantum" de água.

Como vimos na derivação da Eq. 11, a quantização é uma consequência das **condições de contorno**, isto é, das restrições colocadas sobre as funções de onda a que elas devem satisfazer em pontos diferentes do espaço (tal como caber exatamente na caixa). Como um elétron em um átomo tem uma função de onda que deve satisfazer certas condições em três dimensões, somente algumas soluções da equação de Schrödinger e suas energias correspondentes são aceitáveis. Começamos a ver a origem da quantização dos níveis de energia de um átomo.

Podemos usar a Eq. 11 para calcular a separação de energia entre dois níveis adjacentes com números quânticos n e $n + 1$:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2h^2}{8mL^2} - \frac{n^2h^2}{8mL^2} = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2} \tag{12}$$

Pode-se ver que, quando L (o comprimento da caixa) ou m (a massa da partícula) crescem, a separação entre os níveis de energia adjacentes decresce (Fig. 1.26). Essa é a razão pela qual ninguém notou que a energia era quantizada até que foram investigados sistemas muito pequenos, como um elétron em um átomo de hidrogênio: a separação entre os níveis é tão pequena, no caso de partículas de tamanhos comuns em recipientes de tamanhos comuns, que não pode ser detectada. Podemos ignorar completamente a quantização do movimento dos átomos de um gás em um balão de laboratório de tamanho comum.

FIGURA 1.26 Quando o comprimento da caixa aumenta (compare as caixas à direita e à esquerda), os níveis de energia caem e ficam mais próximos.

EXEMPLO 1.3

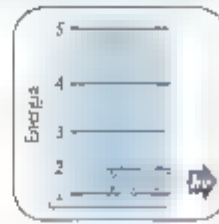
Cálculo das energias de uma partícula em uma caixa

Expressões muito simples podem ser usadas, com frequência, na estimativa da ordem de grandeza de uma propriedade sem que se tenha de fazer um cálculo detalhado. Trate, por exemplo, um átomo de hidrogênio como uma caixa unidimensional de comprimento 150 pm (o diâmetro aproximado do átomo) contendo um elétron e prediga o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron cai de um nível de energia mais alto para o nível de energia imediatamente abaixo.

PLANEJE No nível de energia mais baixo, $n = 1$, e podemos usar a Eq. 12, com $n = 1$ e $m = m_e$, a massa do elétron. A diferença de energia é emitida como um fóton de radiação, logo, podemos considerar a diferença de energia como igual a $h\nu$ e expressar ν em termos do comprimento de onda correspondente usando a Eq. 1 ($\lambda = c/\nu$).

RESOLVA A massa do elétron pode ser obtida no final do livro.

Da Eq. 12, com $n = 1$, $2n + 1 = 3$:

$$E_2 - E_1 = \frac{3h^2}{8m_eL^2}$$

De $E_2 - E_1 = h\nu$,

$$h\nu = \frac{3h^2}{8m_eL^2} \quad \text{logo} \quad \nu = \frac{3h}{8m_eL^2}$$

De $\lambda = c/\nu$,

$$\lambda = \frac{c}{3h/8m_eL^2} = \frac{8m_ecL^2}{3h}$$

Substituindo os valores,

$$\lambda = \frac{8 \times \overbrace{(9{,}10939 \times 10^{-31}\ \text{kg})}^{m_e} \times \overbrace{(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1})}^{c} \times \overbrace{(1{,}50 \times 10^{-10}\ \text{m})^2}^{L = 50\ \text{pm}}}{3 \times \underbrace{(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})}_{h}}$$

$$= \frac{8 \times 9{,}10939 \times 10^{-31} \times 2{,}998 \times 10^{8} \times (1{,}50 \times 10^{-10})^2}{3 \times 6{,}626 \times 10^{-34}} \frac{\text{kg m s}^{-1}\ \text{m}^2}{\underbrace{(\text{kg m}^2\ \text{s}^{-2})}_{\text{J}}\ \text{s}}$$

$$= 2{,}47 \times 10^{-8}\ \text{m}$$

Uma nota em boa prática Note, novamente, como tratamos a coleção complicada de unidades: chegar às unidades corretas da resposta é um sinal de que você usou corretamente a equação. Como sempre, é melhor trabalhar o problema usando símbolos e introduzir os valores numéricos nas últimas etapas do cálculo.

Avalie Esse comprimento de onda corresponde a 24,7 nm. O valor experimental para a transição em um átomo de hidrogênio é 122 nm. Embora haja uma grande discrepância, o fato de o comprimento de onda predito ter aproximadamente a mesma ordem de grandeza do valor experimental sugere que uma teoria quântica do átomo baseada em um modelo tridimensional mais realista deveria levar a uma boa concordância.

Teste 1.8A Use o mesmo modelo para o hélio, mas suponha que a caixa tem largura igual a 100 pm, porque o átomo é menor. Estime o comprimento de onda da mesma transição.

[*Resposta:* 11,0 nm]

Teste 1.8B Use o mesmo modelo para o hidrogênio e estime o comprimento de onda da transição do nível de energia $n = 3$ para o nível $n = 2$.

Outra consequência surpreendente da Eq. 11 é que *uma partícula confinada não pode ter energia igual a zero*. Como o menor valor de n é 1 (que corresponde a uma onda de meio comprimento de onda na caixa), a energia mais baixa é $E_1 = h^2/8mL^2$. Este é o menor nível de energia possível e é chamado de **energia do ponto zero**. A existência de uma energia do ponto zero significa que, de acordo com a mecânica quântica, uma partícula nunca pode estar perfeitamente imóvel quando confinada entre duas paredes: ela possui sempre energia – neste caso, energia cinética – no mínimo igual a $h^2/8mL^2$. Esse resultado é consistente com o princípio da incerteza. Quando uma partícula está confinada entre duas paredes, a incerteza na posição não pode ser maior do que a distância entre as duas paredes. Como a posição não é *completamente* incerta, o momento linear deve ser também incerto e não

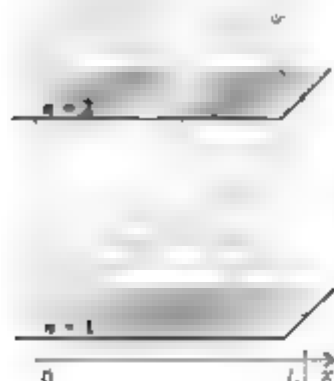



FIGURA 1.27 As duas funções de onda de energia mais baixa (ψ, laranja) para a partícula em uma caixa e as densidades de probabilidade correspondentes (ψ^2, azul). As densidades de probabilidade também são evidenciadas pela densidade do sombreado das bandas na parte inferior de cada função de onda.

podemos dizer que a partícula está imóvel. A partícula deve, portanto, ter alguma energia cinética. A energia de ponto zero é um fenômeno puramente quantomecânico e é muito pequena para sistemas macroscópicos. Uma bola de bilhar em uma mesa de jogo, por exemplo, tem uma energia do ponto zero desprezível, cerca de 10^{-67} J.

Por fim, a forma das funções de onda da partícula em uma caixa também fornece algumas informações interessantes. Vejamos as duas funções de onda de energia mais baixa, que correspondem a $n = 1$ e $n = 2$. A Figura 1.27 mostra, a partir da densidade do sombreado, a probabilidade de encontrar uma partícula. Pode-se ver que, quando a partícula é descrita pela função de onda ψ_1 e tem energia $h^2/8mL^2$, ela tem maior probabilidade de ser encontrada no centro da caixa. Já a partícula descrita pela função de onda ψ_2 com energia $h^2/2mL^2$, tem maior probabilidade de ser encontrada nas regiões entre o centro e as paredes, e menor probabilidade de ser encontrada no centro da caixa. Lembre-se de que as funções de onda não têm, por si só, significado físico: é preciso tomar o quadrado de ψ para poder interpretá-las em termos da probabilidade de encontrar a partícula em algum lugar.

A densidade de probabilidade de uma partícula estar em uma determinada posição é proporcional ao quadrado da função de onda nesse ponto. A função de onda é encontrada com a solução da equação de Schrödinger para a partícula. Quando isso é feito e as condições de contorno são adequadas, verifica-se que a partícula só pode ter certas energias discretas.

O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Agora estamos prontos para construir um modelo quantomecânico do átomo de hidrogênio. Nossa tarefa é combinar o conhecimento de que um elétron tem propriedades de onda e é descrito por uma função de onda com o modelo nuclear do átomo e explicar a série de níveis de energia sugeridos pela espectroscopia.

1.8 Número quântico principal

Um elétron em um átomo é como uma partícula em uma caixa, no sentido de que ele está confinado ao átomo pela ação do núcleo. Podemos, portanto, esperar que as funções de onda do elétron obedeçam a algumas condições de contorno, como as que encontramos ao ajustar uma onda às paredes de um recipiente. Como observamos no caso da partícula em uma caixa, essas restrições resultam na quantização da energia e na existência de níveis discretos de energia. Mesmo neste primeiro momento, podemos esperar que o elétron esteja confinado a certos níveis de energia, exatamente como as observações espectroscópicas exigem.

Ponto para pensar: Quantos números quânticos você acha que serão necessários para especificar as funções de onda de um elétron em um átomo de hidrogênio?

Para encontrar as funções de onda e os níveis de energia de um elétron em um átomo de hidrogênio, é necessário resolver a equação de Schrödinger apropriada. Para escrever a equação, que lembra a Eq. 9 mas permite o movimento em três dimensões, usamos a expressão da energia potencial de um elétron de carga $-e$ na distância, r, de um núcleo com carga $+e$. Como vimos na Seção A, esta energia potencial de "Coulomb" é

$$V(r) = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (13)$$

Resolver a equação de Schrödinger para uma partícula com essa energia potencial é difícil, mas Schrödinger o conseguiu em 1927. Ele descobriu que os níveis de energia permitidos para um elétron em um átomo de hidrogênio são

$$E_n = -\frac{h\mathcal{R}}{n^2} \qquad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3\varepsilon_0^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad (14a)$$

Esses níveis de energia têm exatamente a forma sugerida pela espectroscopia, mas agora temos uma expressão para $\mathcal{R}$ em termos de constantes mais fundamentais. Quando os valores adequados das constantes são inseridos na expressão de $\mathcal{R}$, o valor obtido é 3,29 × 10

Hz, o mesmo valor determinado experimentalmente para a constante de Rydberg. A concordância foi um triunfo para a teoria de Schrödinger e para a mecânica quântica. É fácil imaginar a emoção que Schrödinger sentiu quando chegou a esse resultado. Uma expressão muito semelhante se aplica a outros íons com um elétron, como He^{+} e mesmo C^{5+}, com o número atômico Z:

$$E_n = -\frac{Z^2 h\mathcal{R}}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad (14b)^*$$

O que esta equação nos diz: Todas as energias são negativas, significando que um elétron tem energia menor no átomo do que quando está distante do núcleo. Como Z aparece no numerador, vemos que quanto maior for o valor da carga do núcleo, mais fortemente o elétron estará ligado ao núcleo. Como n aparece no denominador, quando n aumenta, a energia fica menos negativa.

A dependência da energia em Z^2 e não em Z vem de dois fatores: primeiro, um núcleo de número atômico Z e carga Ze dá origem a um campo que é Z vezes mais forte do que o de um único próton; segundo, o elétron é atraído pela carga mais alta e está Z vezes mais próximo do núcleo do que no átomo de hidrogênio.

A Figura 1.28 mostra os níveis de energia calculados pela Eq. 14a. Podemos ver que eles se aproximam quando n aumenta. Cada nível corresponde a um número n inteiro, chamado de **número quântico principal**, de $n = 1$ para o primeiro nível (mais baixo, mais negativo), $n = 2$ para o segundo, e assim por diante, até o infinito. O nível de energia mais baixo possível para o elétron em um átomo de hidrogênio, $-h\mathcal{R}$, corresponde a $n = 1$. Este estado de energia mais baixo é conhecido como o **estado fundamental** do átomo. Um átomo de hidrogênio é normalmente encontrado em seu estado fundamental, com o elétron no nível $n = 1$. Quando o elétron ligado é excitado por absorção de um fóton, a energia sobe porque n aumenta. Quando n chega ao infinito, o elétron alcança o topo do diagrama, que corresponde a $E = 0$, e liberta-se. Em outras palavras, nesse ponto, o elétron já não está mais ligado ao átomo. Esse processo é chamado de **ionização**. A diferença de energia entre o estado fundamental e o estado ionizado é a energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro em seu estado fundamental. A "energia de ionização", propriamente dita, que discutimos em mais detalhes na Seção 1.17, é a energia mínima necessária para completar a ionização, com o elétron removido do orbital com $n = 1$ a um estado final com energia igual a zero: neste estado final ele está livre do núcleo e tem energia cinética igual a zero.

Os níveis de energia de um átomo de hidrogênio são definidos pelo número quântico principal, $n = 1, 2, \ldots$, e formam uma série convergente, como mostra a Fig. 1.28.

FIGURA 1.28 Níveis de energia permitidos de um átomo de hidrogênio como calculado pela Eq. 14. Os níveis estão marcados com o número quântico n, que vai de 1 (para o estado de energia mais baixa) ao infinito (para o estado em que o próton e o elétron estão separados).

1.9 Orbitais atômicos

Já obtivemos as energias e agora precisamos encontrar as funções de onda correspondentes. Isso nos permitirá ir além das informações dadas pela espectroscopia e determinar não apenas as energias permitidas para o elétron de um átomo de hidrogênio, mas também a distribuição dos elétrons em redor do núcleo.

As funções de onda de elétrons em átomos são chamadas de **orbitais atômicos**. O nome foi escolhido para sugerir alguma coisa menos definida do que uma "órbita" de um elétron em torno de um núcleo e também para considerar a natureza de onda do elétron. As expressões matemáticas dos orbitais atômicos — que são soluções da equação de Schrödinger — são mais complicadas do que as funções seno da partícula em uma caixa, mas as suas características essenciais são relativamente simples. Por outro lado, nunca devemos perder de vista a interpretação de que o *quadrado* da função de onda é proporcional à densidade de probabilidade do elétron em cada ponto. Para visualizar essa densidade de probabilidade, imaginamos uma nuvem centrada no núcleo. A densidade da nuvem em cada ponto representa a probabilidade de encontrar o elétron naquele ponto. As regiões mais densas da nuvem, portanto, correspondem às posições em que a probabilidade de encontrar o elétron é maior.

Para interpretar a informação contida em cada orbital atômico, precisamos saber como identificar a localização de cada ponto em torno de um núcleo. É muito útil descrever estas

posições em termos de **coordenadas esféricas polares**, em que cada ponto é representado por três coordenadas:

- r, a distância ao centro do átomo;
- θ (teta), o ângulo relativo à parte positiva do eixo z (o "polo norte"), que podemos relacionar à "latitude"; e
- ϕ (fi), o ângulo relativo ao eixo z, a "longitude"

As latitudes geográficas são medidas a partir do equador, não dos polos. O nome técnico para θ é colatitude.

A Fig. 1.29 mostra a definição dessas coordenadas. A função de onda, que, em geral, varia em cada ponto, pode ser escrita como uma função das coordenadas, $\psi(r,\theta,\phi)$. Por outro lado, é possível escrever a função de onda como o produto de duas funções, uma que depende somente de r e outra que depende somente dos ângulos θ e ϕ. Ou seja,

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) \qquad (15)^*$$

A função $R(r)$ é chamada de **função de onda radial**; ela diz como varia a função de onda quando nos afastamos do núcleo. A função $Y(\theta,\phi)$ é chamada de **função de onda angular**; ela nos diz como varia a função de onda com os ângulos θ e ϕ. Assim, por exemplo, a função de onda que corresponde ao estado fundamental do átomo de hidrogênio ($n = 1$) é

$$\psi(r,\theta,\phi) = \overbrace{\frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{3/2}}}^{R(r)} \times \overbrace{\frac{1}{2\pi^{1/2}}}^{Y(\theta,\phi)} = \frac{e^{-r/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \qquad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

No modelo original do átomo de hidrogênio proposto por Niels Bohr, o elétron se deslocava em uma órbita circular de raio a_0 em torno do núcleo. O princípio da incerteza fez com que esse modelo fosse descartado.

A quantidade a_0 é chamada de **raio de Bohr**. Ao inserir os valores das constantes fundamentais, vê-se que $a_0 = 52{,}9$ pm.

O que esta equação nos diz? Para esta função de onda, a função de onda angular Y é uma constante, $1/2\pi^{1/2}$, independentemente dos ângulos; isto é, a função de onda é a mesma em todas as direções. A função de onda radial $R(r)$ decai exponencialmente a zero quando r aumenta, o que significa que a densidade de probabilidade é maior perto do núcleo ($e^0 = 1$). O raio de Bohr nos diz quão rapidamente a função de onda cai com a distância: quando $r = a_0$, ψ cai a $1/e$ (37%) do seu valor no núcleo.

Todos os níveis de energia mais altos têm mais de uma função de onda por nível. Uma das funções de onda do próximo nível de energia mais alto, com $n = 2$ e $E_2 = -\frac{1}{4}hR$, é

$$\psi(r,\theta,\phi) = \overbrace{\frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{1}{a_0^{5/2}}re^{-r/2a_0}}^{R(r)} \times \overbrace{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\phi}^{Y(\theta,\phi)}$$

$$= \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi a_0^5}\right)^{1/2} re^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta\cos\phi$$

O que esta equação nos diz? Esta função de onda também cai exponencialmente a zero quando r aumenta. Observe, porém, que a função exponencial está multiplicada pelo fator r, logo ψ é zero no núcleo ($r = 0$) e muito longe do núcleo. Veremos em breve a dependência angular.

FIGURA 1.29 Coordenadas esféricas polares. r é o raio, que dá a distância a partir do centro; θ é a colatitude, que dá o ângulo em relação ao eixo z; e ϕ, a "longitude", é o ângulo azimutal, que dá o ângulo em relação ao eixo x.

A Tabela 1.2a mostra as funções de alguns dos outros orbitais atômicos para R e a Tabela 1.2b, para Y. Para entender essas tabelas, é necessário saber, como descrevemos imediatamente abaixo, que cada função de onda está associada a *três* números quânticos: n está relacionado ao tamanho e a *energia* do orbital, l está relacionado a sua *forma* e m_l, a sua *orientação* no espaço.

Quando a equação de Schrödinger é resolvida em detalhes, observa-se que *três* números quânticos são necessários para caracterizar cada função de onda (porque o átomo tem três dimensões). Os três números quânticos são chamados de n, l e m_l. Mais surpreendente é que, para um átomo de hidrogênio, as funções de onda com o mesmo valor de n têm a mesma energia, independentemente dos valores dos outros números quânticos.

Já encontramos o número quântico principal, n, que especifica a energia do orbital em um átomo de um elétron (pela Eq. 14). Em um átomo de um elétron, todos os orbitais atô-

TABELA 1.2 Funções de onda do hidrogênio* (orbitais atômicos), $\psi = RY$

(a) Funções de onda radiais			(b) Funções de onda angulares		
n	l	$R_{nl}(r)$	l	"m_l"†	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\phi$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$		y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$
3	0	$\frac{2}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$		z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	1	$\frac{2}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$	2	xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen} 2\phi$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$		yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$
				zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \operatorname{sen}\theta \cos\phi$
				$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\phi$
				z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$

*Nota: Em cada caso, $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, ou próximo de 52,9 pm. Para o hidrogênio, $Z = 1$.
†Em todos os casos, exceto $m_l = 0$, os orbitais são somas e diferenças de orbitais com valores determinados de m_l.

micos com o mesmo valor de n têm a mesma energia e diz-se que eles pertencem à mesma **camada** do átomo. O nome "camada" reflete o fato de que quando n aumenta, a região de máxima densidade de probabilidade parece-se com uma concha oca de raio progressivamente maior. Quanto maior for o número da camada, mais afastados do núcleo estão os elétrons daquela camada.

O segundo número quântico necessário para especificar um orbital é l, o **número quântico do momento angular do orbital**. Esse número quântico pode ter os valores

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$$

Existem n valores diferentes de l para cada valor de n. Para $n = 3$, por exemplo, l pode assumir qualquer um de três valores: 0, 1 e 2. Os orbitais de uma camada com número quântico principal n, portanto, caem em n **subcamadas**, grupos de orbitais que têm o mesmo valor de l. Existe somente uma subcamada no nível $n = 1$ ($l = 0$), duas no nível $n = 2$ ($l = 0$ e 1), três no nível $n = 3$ ($l = 0$, 1 e 2), e assim por diante. Todos os orbitais com $l = 0$ são chamados de **orbitais s**, os de $l = 1$ são chamados de **orbitais p**, os de $l = 2$ são chamados de **orbitais d**, e os de $l = 3$ são chamados de **orbitais f**.

Valor de l	0	1	2	3
Tipo de orbital	s	p	d	f

Os nomes vêm da classificação antiga em inglês das linhas espectroscópicas, como "s" (estreita), "p" (principal), "d" (difusa) e "f" (fundamental).

Embora valores maiores de l (correspondentes aos orbitais g, h, ...) sejam possíveis, os valores menores (0, 1, 2 e 3) são os únicos que os químicos precisam na prática.

Assim como os valores de n podem ser usados para calcular a energia de um elétron, os valores de l permitem o cálculo de outra propriedade física. Como o nome sugere, l nos dá o **momento angular do orbital** do elétron, uma medida da velocidade com que o elétron "circula" (em termos clássicos) ao redor do núcleo.

$$\text{Momento angular orbital} = \{l(l + 1)\}^{1/2}\hbar \qquad (16)^*$$

FIGURA 1.30 Sumário do arranjo das camadas, subcamadas e orbitais em um átomo e os números quânticos correspondentes. Note que o número quântico m_l é uma caracterização alternativa dos orbitais individuais: em química, é mais comum usar x, y e z, como nas Figs. 1.36 a 1.38.

Um elétron em um orbital s (um "elétron s"), para o qual $l = 0$, tem momento angular do orbital igual a zero. Isso significa que deveríamos imaginar o elétron não como se estivesse circulando em redor do núcleo, mas simplesmente distribuído igualmente em volta dele. Um elétron em um orbital p tem momento angular diferente de zero, de magnitude $2^{1/2}\hbar$; logo, podemos imaginá-lo como se estivesse circulando em redor do núcleo. Um elétron em um orbital d tem momento angular maior, $6^{1/2}\hbar$, um elétron em um orbital f tem momento angular ainda maior, $12^{1/2}\hbar$, e assim por diante.

Um aspecto importante do átomo de hidrogênio é que, como vimos, todos os orbitais de uma mesma camada têm a mesma energia, independentemente do valor do momento angular (pode-se ver na Eq. 14 que l não aparece na expressão da energia). Dizemos que os orbitais de uma camada de um átomo de hidrogênio são **degenerados**, isto é, têm a mesma energia. Essa degenerescência só é verdadeira no caso do átomo de hidrogênio e dos íons de um elétron (como He^{+} e C^{5+}).

O terceiro número quântico necessário para especificar um orbital é m_l, o **número quântico magnético**, que distingue entre si os orbitais de uma subcamada. Este número quântico pode assumir os valores

$$m_l = l, l-1, \ldots, -l$$

Existem $2l + 1$ valores diferentes de m_l para cada valor de l e, portanto, $2l + 1$ orbitais em uma subcamada de número quântico l. Assim, quando $l = 1$, $m_l = +1, 0, -1$, logo, existem três orbitais p em uma dada camada. Podemos dizer, de outra maneira, que uma subcamada com $l = 1$ tem três orbitais.

Uma nota em boa prática: Sempre escreva o sinal + explicitamente no caso de valores positivos de m_l.

O número quântico magnético nos dá a *orientação* do movimento orbital do elétron. Mais especificamente, ele nos diz que o momento angular do orbital em torno de um eixo arbitrário é igual a $m_l\hbar$, enquanto o restante do movimento orbital (para completar a quantidade de $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$) está em torno de outros eixos. Assim, por exemplo, se $m_l = +1$, então o momento angular do orbital do elétron em torno do eixo arbitrário é $+\hbar$, enquanto se $m_l = -1$, o momento angular do orbital do elétron em torno do mesmo eixo arbitrário é $-\hbar$. Se $m_l = 0$, então o elétron não está circulando em torno do eixo arbitrário selecionado. As diferenças de sinal significam que a direção do movimento dos ponteiros se inverte, isto é, o elétron em um estado circula no sentido horário e o elétron no outro estado circula no sentido anti-horário.

A Figura 1.30 e a Tabela 1.3 resumem a hierarquia das camadas, subcamadas e orbitais. Cada combinação possível dos três números quânticos especifica um orbital. Assim, o elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio tem a especificação $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Como $l = 0$, a função de onda do estado fundamental é um exemplo de orbital s e é conhecida como 1s. Cada camada tem um orbital s e o orbital s da camada com número quântico n é chamado de orbital *n*s.

Os orbitais s são independentes dos ângulos θ e ϕ, e, por isso, dizemos que eles são **esfericamente simétricos** (Fig. 1.31). A densidade de probabilidade de um elétron no ponto (r, θ, ϕ) quando ele está em um orbital 1s é dada pelo quadrado da função de onda correspondente (que já foi dada, mas também pode ser construída como RY a partir dos valores de R e Y das Tabelas 1.2a e 1.2b):

$$\psi^2(r, \theta, \phi) = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^3} \tag{17}$$

FIGURA 1.31 Nuvem eletrônica tridimensional que corresponde a um elétron em um orbital 1s do hidrogênio. A densidade da sombra representa a probabilidade de encontrar o elétron em um determinado ponto. O gráfico superposto mostra como a probabilidade varia conforme a distância do ponto ao núcleo, ao longo de qualquer raio.

TABELA 1.3 Números quânticos dos elétrons nos átomos

Nome	Símbolo	Valores	Especifica	Indica
principal	n	1, 2, ...	camada	tamanho
momento orbital angular*	l	$0, 1, \ldots, n-1$	subcamada $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ s, p, d, f, g, ...	forma
magnético	m_l	$l, l-1, \ldots, -l$	orbitais da subcamada	orientação
magnético de spin	m_s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	estado de spin	direção do spin

* Também chamado de *número quântico azimutal*.

Neste caso, a densidade de probabilidade é independente do ângulo e para simplificar ela é escrita comumente como $\psi^2(r)$. Em princípio, a nuvem que representa a densidade de probabilidade nunca chega ao valor zero, mesmo quando r tende a um valor muito grande. Por isso, poderíamos imaginar o átomo maior do que a Terra! Como, entretanto, a chance de encontrar um elétron a uma distância da ordem de 250 pm a partir do núcleo é praticamente nula, os átomos têm, na realidade, um volume muito pequeno. Como a alta densidade da nuvem no núcleo mostra, o elétron em um orbital s tem uma probabilidade diferente de zero de ser encontrado no núcleo: como $l = 0$, não existe momento angular do orbital para arrancar o elétron do núcleo.

Ponto para pensar: Que diferenças você acha que existem entre um orbital 1s no He e no H?

EXEMPLO 1.9

Cálculo da probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada posição

Suponha que o elétron está no orbital 1s de um átomo de hidrogênio. Qual é a probabilidade de encontrar o elétron em um pequeno volume colocado a uma distância a_0 do núcleo em relação à probabilidade de encontrá-lo em um volume de mesmo tamanho localizado no núcleo?

Antecipe: Devemos esperar uma probabilidade menor porque a função de onda decai exponencialmente com a distância do núcleo.

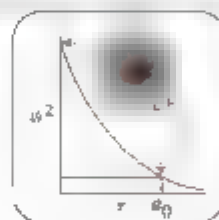
PLANEJE A densidade de probabilidade é independente do ângulo quando $l = 0$. Precisaremos comparar as densidades de probabilidade nos dois pontos. Para fazer isso, tomamos a razão entre os quadrados das funções de onda nos dois pontos.

RESOLVA

A razão entre as probabilidades de encontrar o elétron no núcleo ou na distância $r = a_0$ é:

$$\frac{\text{Densidade de probabilidade em } r = a_0}{\text{Densidade de probabilidade em } r = 0} \quad [illegible]$$

De ψ [illegible]

$$\frac{\psi^2(a_0)}{\psi^2(0)} \quad \frac{(1/\pi a_0^3)e^{-2a_0/a_0}}{(1/\pi a_0^3)} \quad e \; [illegible] \; 0{,}14$$

Avalie Como esperado, a probabilidade de encontrar um elétron em um pequeno volume a uma distância a_0 é menor do que a de encontrá-lo no núcleo. Ela representa somente 14% da probabilidade de encontrar um elétron em um mesmo volume localizado no núcleo.

Teste 1.9A Calcule a mesma razão, mas em um ponto mais distante, em $r = 2a_0$, a partir do núcleo.

Resposta: 0,018]

Teste 1.9B Calcule a mesma razão, mas em um ponto situado à distância $3a_0$ do núcleo.

O valor de ψ^2 nos permite predizer a probabilidade de encontrar o elétron em uma dada região à distância r do núcleo. Suponha, porém, que queiramos saber a probabilidade de encontrar um elétron em uma distância r independentemente da direção. Para calcular essa probabilidade, usamos a **função de distribuição radial**, P. Especificamente, a probabilidade de encontrar o elétron em algum lugar de uma camada fina de raio r e espessura δr é dada por $P(r)\delta r$ (Fig. 1.32), com

$$P(r) = r^2R^2(r) \tag{18a}$$

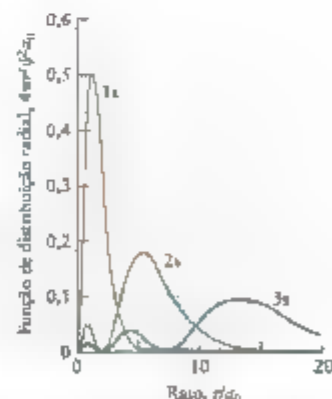



FIGURA 1.32 A função de distribuição radial nos dá a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em um dado raio somado em todas as direções. O gráfico mostra a função de distribuição radial dos orbitais 1s, 2s e 3s do hidrogênio. Observe que o raio mais provável (que corresponde ao maior máximo) aumenta quando n aumenta.

Animação 1.33

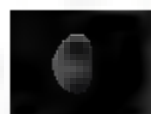



FIGURA 1.33 Os três orbitais *s* de energia mais baixa. A maneira mais simples de desenhar um orbital atômico é como uma superfície-limite, uma superfície dentro da qual existe uma alta probabilidade (normalmente 90%) de encontrar o elétron. Usaremos azul para os orbitais *s*, mas a cor é usada somente para auxiliar a identificação. O sombreado das superfícies-limite é uma indicação aproximada da densidade de elétrons em cada ponto. Quanto mais forte for o sombreado, maior é a probabilidade de encontrar o elétron naquela distância a partir do núcleo.

Para os orbitais *s*, $\psi = RY = R/2\pi^{1/2}$, logo, $R^2 = 4\pi\psi^2$ e essa expressão é, então, igual a

$$P(r) = 4\pi r^2\psi^2(r) \qquad (18b)^*$$

que é a forma geralmente utilizada. Ela só se aplica, entretanto, aos orbitais *s*, enquanto a Eq. 18a se aplica a qualquer tipo de orbital.

É importante distinguir a função de distribuição radial da função de onda e seu quadrado, a densidade de probabilidade:

- A função de distribuição radial nos diz, através de $\psi^2(r, \theta, \phi)\delta V$, a probabilidade de encontrar o elétron no pequeno volume δV em uma posição particular, especificada por r, θ e ϕ.
- A função de distribuição radial nos diz, através de $P(r)\delta r$, a probabilidade de encontrar o elétron na faixa de raio δr, em um dado valor do raio, somada sobre todos os valores de θ e ϕ.

A função de distribuição radial da população da Terra, por exemplo, é zero até cerca de 6 400 km a partir do centro da Terra, cresce muito rapidamente, e, então, cai novamente até quase zero (o "quase" leva em conta o pequeno número de pessoas que estão nas montanhas ou então voando em aviões).

Observe que para *todos* os orbitais, não somente os orbitais s, *P* é zero no núcleo, simplesmente porque a região na qual estamos procurando o elétron reduziu-se ao volume zero. (A densidade de probabilidade para um orbital s é diferente de zero no núcleo, mas aqui estamos multiplicando esta grandeza por um volume, $4\pi r^2\delta r$, que se reduz a zero no núcleo, $r = 0$.) Quando r aumenta, o valor de $4\pi r^2$ também aumenta (a camada está ficando maior), mas, para um orbital 1s, o quadrado da função de onda, ψ^2, tende a zero quando r aumenta. Como resultado, o produto de $4\pi r^2$ e ψ^2 começa em zero, passa por um máximo e tende novamente a zero. O valor de *P* é um máximo em a_0, o raio de Bohr. Assim, o raio de Bohr corresponde ao raio em que um elétron de um orbital 1s tem a maior probabilidade de ser encontrado.

Em vez de desenhar o orbital *s* como uma nuvem, os químicos em geral desenham sua **superfície-limite**, isto é, a superfície que inclui as regiões mais densas da nuvem. Entretanto, embora a superfície-limite seja mais facilmente desenhada, ela não é a melhor representação do átomo, porque ele tem limites difusos e não é tão localizado como a superfície-limite sugere. Apesar dessa limitação, a superfície-limite é útil porque é nela que o elétron tem probabilidade máxima de ser encontrado. Um orbital *s* tem superfície-limite esférica (Fig. 1.33), porque a nuvem eletrônica é esférica. Os orbitais *s*, que têm energias mais altas, têm superfícies-limite esféricas de diâmetro progressivamente maior. Sua variação radial é também mais complicada, com nodos em certas posições que podem ser encontradas a partir das funções de onda (Fig. 1.34).

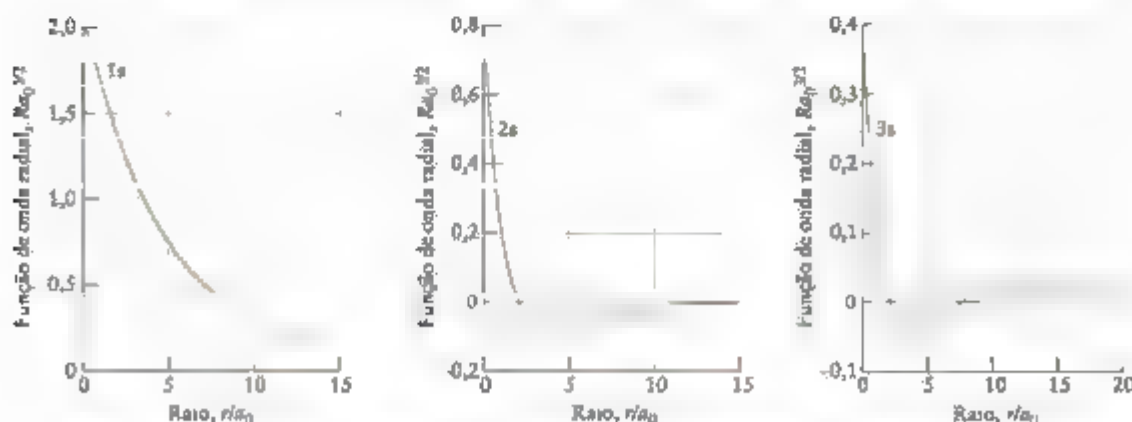
A superfície-limite de um orbital *p* tem dois lobos (Fig. 1.35). Esses lobos são marcados por + e − para mostrar que a função de onda tem sinais opostos nas duas regiões. Por

Animação 1.34

FIGURA 1.34 Funções de onda radiais dos três primeiros orbitais s de um átomo de hidrogênio. Observe que o número de nodos radiais cresce (como $n - 1$), com a distância média do elétron ao núcleo (compare com a Fig. 1.32). Como a densidade de probabilidade é dada por ψ^2, todos os orbitais *s* têm densidade de probabilidade diferente de zero no núcleo.

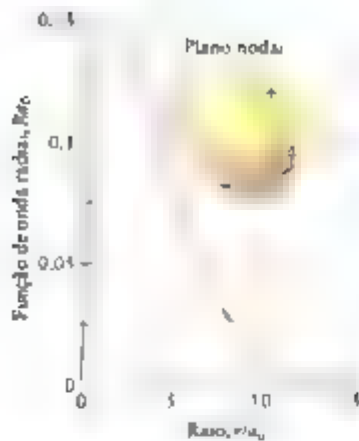



FIGURA 1.35 Superfície-limite e variação radial de um orbital 2p colocado no eixo z (vertical). Todos os orbitais p têm superfícies-limite com formas semelhantes, incluindo um plano nodal. Note que o orbital tem sinais opostos (destacado pela diferença progressiva de cor) de cada lado do plano nodal.

Animação 1.16

FIGURA 1.36 Existem três orbitais p de mesma energia que ficam ao longo de três eixos perpendiculares. Usaremos amarelo para indicar os orbitais p: amarelo-escuro para o lobo positivo e amarelo-claro para o lobo negativo.

Não existe relação direta entre os valores de m_l e a designação dos orbitais p. Os orbitais marcados com os eixos são combinações de orbitais de número quântico m_l.

exemplo, o orbital $2p_x$ discutido lá atrás, é proporcional a sen θ cos ϕ, e como ϕ aumenta de 0 a 2π quando passamos pelo "equador" do átomo, cos ϕ muda de +1 passando pelo zero (em $\phi = \pi/2$) a −1 (em π) e depois passando pelo zero e de volta a +1, novamente. Assim, em um hemisfério a função é positiva e no outro é negativa, como se pode ver na superfície-limite da Fig. 1.35. Os dois lobos são separados por uma região plana chamada de **plano nodal**, que passa pelo núcleo e na qual $\psi = 0$. Um elétron p nunca será encontrado no plano nodal. Também não pode ser encontrado no núcleo devido ao fator r da função de onda. Essa diferença em relação aos orbitais s tem origem no fato de que um elétron no orbital p tem momento angular diferente de zero, o que o afasta do núcleo.

Existem três orbitais p em cada subcamada, que correspondem aos números quânticos $m_l = +1, 0, -1$. Entretanto, os químicos referem-se comumente aos orbitais relacionando-os com os eixos que correspondem aos lobos que eles acompanham. Assim, preferimos nos referir aos orbitais como p_x, p_y e p_z (Fig. 1.36).

Uma subcamada com $l = 2$ tem cinco orbitais d. Cada orbital d tem quatro lobos, exceto o orbital chamado de d_{z^2}, que tem forma mais complexa (Fig. 1.37). Uma camada com $l = 3$ tem sete orbitais f com formas ainda mais complicadas (Fig. 1.38).

O número total de orbitais em uma camada com número quântico principal n é n^2. Para confirmar esta regra é preciso lembrar que l tem valores inteiros de zero a $n - 1$ e que o número de orbitais em uma subcamada é $2l + 1$ para um dado valor de l. Assim, por exemplo, para $n = 4$ existem quatro subcamadas com $l = 0, 1, 2, 3$, isto é, um orbital s, três orbitais p, cinco orbitais d e sete orbitais f, respectivamente. Existem, portanto, $1 + 3 + 5 + 7 = 16$, ou 4^2, orbitais na camada $n = 4$ (Fig. 1.39).

A localização de um elétron em um átomo é descrita por uma função de onda conhecida como orbital atômico. Os orbitais atômicos são designados pelos números quânticos n, l e m_l e organizam-se em camadas e subcamadas, como resumido na Fig. 1.30.

FIGURA 1.37 A superfície-limite de um orbital d é mais complicada do que a dos orbitais s e p. Existem, na verdade, cinco orbitais d de uma dada energia. Quatro deles têm quatro lobos e o último é ligeiramente diferente. Em nenhum caso um elétron que ocupa um orbital d será encontrado no núcleo. Usaremos a cor laranja para indicar os orbitais d: laranja-escuro e laranja-claro correspondem a sinais diferentes da função de onda.

Animação 1.17

FIGURA 1.38 Os sete orbitais f de uma camada (com $l = 3$), têm aparência muito complexa. Suas formas detalhadas não serão usadas novamente neste texto. Entretanto, sua existência é importante para o entendimento da Tabela Periódica, da presença dos lantanoides e actinoides e das propriedades dos últimos elementos do bloco d. A cor mais escura corresponde ao lobo positivo e a cor mais clara, ao lobo negativo.

FIGURA 1.39 Existem 16 orbitais na camada $n = 4$, cada um dos quais pode aceitar dois elétrons (veja a Seção 1.13), no total de 32 elétrons.

1.10 Spin do elétron

O cálculo de Schrödinger das energias dos orbitais do hidrogênio foi um marco no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Entretanto, as linhas espectrais observadas não tinham exatamente a frequência predita por ele. Em 1925 (antes do trabalho de Schrödinger, mas após o desenvolvimento, por Bohr, do primeiro modelo do átomo), dois físicos holandeses, naturalizados americanos, Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, propuseram uma explicação para essas pequenas diferenças. Eles sugeriram que um elétron podia se comportar, de certo modo, como uma esfera que gira, algo parecido com um planeta em torno de seu eixo. Esta propriedade é chamada de **spin**. A teoria de Schrödinger não levava em conta o spin, mas isso acabou acontecendo naturalmente quando o físico britânico Paul Dirac encontrou um modo (em 1928) de combinar a teoria da relatividade de Einstein com o procedimento de Schrödinger.

De acordo com a mecânica quântica, um elétron tem dois estados de spin, representados pelas setas ↑ (para cima) e ↓ (para baixo) ou pelas letras gregas α (alfa) e β (beta). Pode-se imaginar o elétron girando no sentido anti-horário a uma dada velocidade (o estado ↑) ou no sentido horário, exatamente na mesma velocidade (o estado ↓). Esses dois estados de spin são distinguidos por um quarto número quântico, o **número quântico magnético de spin**, m_s. Este número quântico só pode assumir dois valores: $+\frac{1}{2}$ indica um elétron ↑ e $-\frac{1}{2}$ indica um elétron ↓ (Fig. 1.40). O Quadro 1.1 descreve um experimento que confirma essas propriedades do spin do elétron.

FIGURA 1.40 Os dois estados de spin de um elétron podem ser representados como rotações horária e anti-horária em torno de um eixo que passa pelo elétron. Os dois estados são identificados pelo número quântico m_s e representados pelas setas mostradas à direita.

Um elétron tem a propriedade de spin. O número quântico m_s descreve o spin, que pode ter um de dois valores.

A magnitude do momento angular de spin de um elétron é descrita pelo número quântico $s = 1/2$ (o análogo de l, porém com um valor imutável). Somente a orientação do spin é variável e especificada pelo número quântico m_s (o análogo de m_l).

1.11 Estrutura eletrônica do hidrogênio

Vamos rever o que já sabemos do átomo de hidrogênio imaginando primeiro o estado fundamental e, depois, o que acontece com seu elétron quando o átomo adquire energia. Inicialmente, o elétron está no menor nível de energia, isto é, o estado fundamental do átomo, em que $n = 1$. O único orbital com essa energia é o orbital 1s; logo, dizemos que o elétron ocupa um orbital 1s ou que ele é um "elétron 1s". O elétron do átomo de hidrogênio no estado fundamental é descrito por quatro números quânticos, cujos valores são:

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$$

Ambos os estados de spin são permitidos.

QUADRO 1.1 Como podemos saber... se um elétron tem spin?

O spin do elétron foi primeiro detectado experimentalmente por dois cientistas alemães, Otto Stern e Walter Gerlach, em 1920. Como uma carga elétrica em movimento gera um campo magnético, eles predisseram que um elétron com spin deveria se comportar como um pequeno ímã.

Em seu experimento (veja a ilustração), Stern e Gerlach removeram todo o ar de um recipiente e fizeram passar por ele um campo magnético muito pouco uniforme. Eles, então, injetaram um feixe fino de átomos de prata pelo recipiente na direção de um detector. Pelas razões explicadas na Seção 1.13, os átomos de prata têm 46 elétrons emparelhados e um elétron desemparelhado, o que faz com que o átomo comporte-se como um elétron desemparelhado que se desloca sobre uma plataforma pesada, o resto do átomo.

Representação esquemática do aparelho utilizado por Stern e Gerlach. No experimento, um feixe de átomos divide-se em dois ao passar entre os polos de um ímã. Os átomos de um feixe têm um elétron desemparelhado na orientação ↑, e os do outro, na orientação ↓.

Se o elétron tem spin e se comporta como uma bola que gira, o eixo de giro poderia apontar em qualquer direção. O elétron, então, deveria comportar-se como um ímã capaz de adotar qualquer orientação em relação ao campo magnético aplicado. Neste caso, uma faixa larga de átomos de prata deveria aparecer no detector, porque o campo atrairia os átomos de prata diferentemente, de acordo com a orientação do spin. Foi exatamente isso que Stern e Gerlach observaram quando fizeram o experimento pela primeira vez.

Esse resultado inicial, porém, era enganador. O experimento é difícil porque os átomos colidem uns com os outros no feixe. Um átomo que se move em uma direção pode ser facilmente empurrado pelos vizinhos em outra direção. Quando Stern e Gerlach refizeram o experimento, eles usaram um feixe de átomos muito menos denso, reduzindo assim o número de colisões entre os átomos. Nessas condições, eles viram duas bandas estreitas. Uma banda era formada pelos átomos que passavam pelo campo magnético com uma orientação de spin e a outra, pelos átomos de spin contrário. As duas bandas estreitas confirmaram que um elétron tem spin, mas também que ele só pode adotar duas orientações.

O spin do elétron é a base da técnica experimental chamada de *ressonância paramagnética do elétron* (EPR), que é usada para estudar as estruturas e movimentos de moléculas e íons que têm elétrons desemparelhados. A técnica baseia-se na detecção da energia necessária para fazer passar um elétron de uma das orientações de spin para a outra. Como o experimento de Stern e Gerlach, ela só funciona com íons ou moléculas que têm elétrons desemparelhados.

Quando o átomo adquire energia suficiente (pela absorção de um fóton de radiação, por exemplo) para que seu elétron atinja a camada em que $n = 2$, ele pode ocupar qualquer um de quatro orbitais. Nessa camada, existem um orbital 2s e três orbitais 2p, e todos têm a mesma energia. Quando um elétron é descrito por uma dessas funções de onda, dizemos que ele "ocupa" um orbital 2s ou um orbital 2p ou, então, que ele é um elétron 2s ou 2p. A distância média de um elétron ao núcleo quando ele ocupa um dos orbitais da camada $n = 2$ é maior do que quando ele ocupa a camada $n = 1$. Podemos, então, imaginar que o átomo aumenta de tamanho quando é excitado pela energia. Se o átomo adquire mais energia ainda, o elétron move-se para a camada em que $n = 3$ e o átomo torna-se ainda maior. Nesta camada, o elétron pode ocupar qualquer um de nove orbitais (um 3s, três 3p e cinco 3d). Quando o átomo absorve mais energia ainda, o elétron move-se novamente para mais longe do núcleo e ocupa a camada em que $n = 4$, na qual 16 orbitais estão disponíveis (um 4s, três 4p, cinco 4d e sete 4f). Eventualmente energia suficiente é absorvida para que o elétron possa escapar da atração do núcleo e ele deixa o átomo.

Teste 1.13A Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são $n = 4$, $l = 2$ e $m_l = -1$. Em que tipo de orbital esse elétron está localizado?

[*Resposta:* 4d]

Teste 1.13B Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são $n = 5$, $l = 1$ e $m_l = -1$. Em que tipo de orbital esse elétron está localizado?

O estado de um elétron em um átomo de hidrogênio é definido pelos quatro números quânticos n, l, m_l e m_s. Quando o valor de n aumenta, o tamanho do átomo também aumenta.

muito menos, porque o momento angular do orbital impede a aproximação entre o elétron e o núcleo (Fig. 1.42). Vimos que sua função de onda se anula no núcleo. Logo, a densidade de probabilidade do elétron no núcleo é zero para um elétron p. Como o elétron p penetra menos que um elétron s através das camadas internas do átomo, ele está mais efetivamente blindado em relação ao núcleo e, por isso, experimenta uma carga efetiva menor do que a que um elétron s experimenta. Em outras palavras, um elétron s está mais firmemente ligado ao núcleo do que um elétron p e tem energia ligeiramente menor (mais negativa). Um elétron d está menos firmemente ligado ao núcleo do que um elétron p da mesma camada, porque o momento angular orbital é maior e o elétron é menos capaz ainda de se aproximar do núcleo. Isso significa que os elétrons d têm energia mais alta do que os elétrons p da mesma camada, que por sua vez têm energia mais alta do que os elétrons s daquela camada.

Os efeitos da penetração e da blindagem podem ser grandes. Um elétron 4s pode ter energia muito mais baixa do que um elétron 4p ou 4d. Ele pode ter até energia inferior à de um elétron 3d do mesmo átomo (veja a Figura 1.41). A ordem precisa da energia dos orbitais depende do número de elétrons no átomo, como veremos na próxima seção.

Por causa dos efeitos da penetração e da blindagem, a ordem das energias dos orbitais em uma dada camada em um átomo com muitos elétrons é s < p < d < f.

1.13 Princípio da construção

A estrutura eletrônica de um átomo determina suas propriedades químicas e, por isso, é necessário poder descrever essa estrutura. Para isso, escrevemos a **configuração eletrônica** do átomo – uma lista de todos os orbitais ocupados, com o número de elétrons que cada um contém. No estado fundamental de um átomo com muitos elétrons, os elétrons ocupam os orbitais atômicos disponíveis, de modo a tornar a energia total do átomo a menor possível. À primeira vista, poderíamos esperar que um átomo tivesse a menor energia quando todos os seus elétrons estivessem no orbital de menor energia (o orbital 1s), mas, exceto para o hidrogênio e o hélio, que só têm dois elétrons, isso não pode acontecer. Em 1925, o cientista austríaco Wolfgang Pauli descobriu uma regra geral e fundamental sobre os elétrons e orbitais, conhecida hoje como **princípio da exclusão de Pauli**:

> Dois elétrons, no máximo, podem ocupar um dado orbital. Quando dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.

Diz-se que os spins de dois elétrons estão **emparelhados** se um é ↑ e o outro, ↓ (Fig. 1.43). Os spins emparelhados são representados como ↑↓ e os elétrons com spins emparelhados têm números quânticos magnéticos de spin de sinais opostos. Como um orbital atômico é determinado por três números quânticos (n, l e m_l) e os dois estados de spin são especificados por um quarto número quântico, m_s, uma outra forma de expressar o princípio da exclusão de Pauli é:

> Dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos.

O princípio da exclusão determina que cada orbital atômico não pode ser ocupado por mais de dois elétrons.

O átomo de hidrogênio tem, no estado fundamental, um elétron no orbital 1s. Para representar essa estrutura, colocamos uma seta no orbital 1s de um "diagrama de caixas" que mostra cada orbital como uma "caixa" que pode conter no máximo dois elétrons (veja o diagrama 1, que é um fragmento da Figura 1.41). Dizemos que esta **configuração** é $1s^1$ ("um s um"). No estado fundamental do átomo de hélio ($Z = 2$), os dois elétrons estão em um orbital 1s, que é descrito como $1s^2$ ("um s dois"). Como se pode ver no diagrama (2), os dois elétrons estão emparelhados. Nesse ponto, o orbital 1s e a camada $n = 1$ estão completamente ocupados. Diz-se que o átomo de hélio tem a **camada fechada**, isto é, uma camada em que o número de elétrons é o máximo permitido pelo princípio da exclusão.

Uma nota em boa prática Quando um único elétron ocupa um orbital, escrevemos $1s^1$, por exemplo, e não 1s, abreviadamente.

O lítio ($Z = 3$) tem três elétrons. Dois elétrons ocupam o orbital 1s e completam a camada $n = 1$. O terceiro elétron deve ocupar o próximo orbital de mais baixa energia disponível,

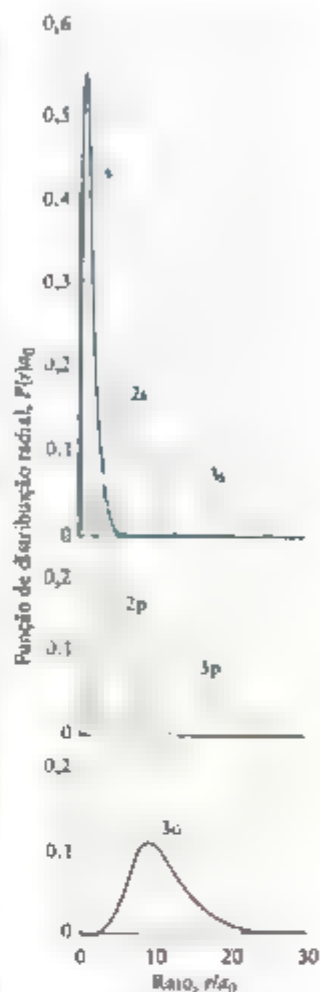



FIGURA 1.42 Funções de distribuição radial dos orbitais s, p e d das primeiras três camadas do átomo de hidrogênio. Observe que os máximos de probabilidade dos orbitais de uma mesma camada estão próximos uns dos outros. Note, entretanto, que um elétron em um orbital *n*s tem probabilidade de mais alta de ser encontrado perto do núcleo do que um elétron em um orbital *n*p ou *n*d.

subcamada semipreenchida d^5 e a configuração com a subcamada completa d^{10} têm energia mais baixa do que a indicada pela teoria simples. Como resultado, pode-se alcançar uma energia total mais baixa quando um elétron ocupa um orbital 3d em vez do orbital 4s esperado, se esse arranjo completa uma meia subcamada, ou uma subcamada completa. Outras exceções podem ser encontradas na lista completa de configurações eletrônicas, no Apêndice 2C e na Tabela Periódica do começo do livro.

Como é possível prever pela estrutura da Tabela Periódica (veja a Fig. 1.44), os elétrons só ocupam os orbitais 4p se os orbitais 3d estiverem completos. A configuração do germânio, $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$, por exemplo, é obtida pela adição de dois elétrons aos orbitais 4p depois de completar a subcamada 3d. O arsênio tem mais um elétron e a configuração é $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$. O quarto período da Tabela Periódica contém 18 elementos, porque os orbitais 4s e 4p podem acomodar um total de 8 elétrons e os orbitais 3d podem acomodar 10 elétrons. O Período 4 é o primeiro período extenso da Tabela Periódica.

O próximo da fila para ocupação no início do Período 5 é o orbital 5s, seguido pelos orbitais 4d. Como no Período 4, a energia do orbital 4d cai abaixo da energia do orbital 5s após a acomodação de dois elétrons no orbital 5s. Um efeito semelhante ocorre no Período 6, mas agora um outro conjunto de orbitais internos, os orbitais 4f, começa a ser ocupado. O cério, por exemplo, tem a configuração $[Xe]4f^15d^16s^2$. Os elétrons continuam a ocupar os sete orbitais 4f, que se completam após a adição de 14 elétrons, no itérbio, $[Xe]4f^{14}6s^2$. Em seguida, os orbitais 5d são ocupados. Os orbitais 6p só são ocupados depois que os orbitais 6s, 4f e 5d estão completos, no mercúrio. O tálio, por exemplo, tem configuração $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$. Você notará, no Apêndice 2C, que há uma série de discrepâncias aparentes na ordem de preenchimento dos orbitais 4f. Essas discrepâncias aparentes ocorrem porque os orbitais 4f e 5d têm energias muito próximas. Na verdade, níveis de energia muito próximos são responsáveis pelo fato de aproximadamente 25% dos elementos terem configurações eletrônicas que de algum modo se desviam dessas regras. Entretanto, para a maior parte dos elementos elas são um guia útil e um bom ponto de partida para todos eles. A Caixa de Ferramentas 1.1 descreve um procedimento para escrever a configuração eletrônica de um elemento pesado.

CAIXA DE FERRAMENTAS 1.1 Como predizer a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo

BASE CONCEITUAL

Os elétrons ocupam orbitais de modo a reduzir ao mínimo a energia total do átomo, maximizando atrações e minimizando repulsões segundo o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

PROCEDIMENTO

Use as seguintes regras de construção para obter a configuração do estado fundamental de um átomo neutro de um elemento de número atômico Z:

1. Adicione Z elétrons, um após o outro, aos orbitais na ordem mostrada nas Figs. 1.41 e 1.44. Não coloque mais de dois elétrons em um mesmo orbital (Princípio da exclusão de Pauli).
2. Se mais de um orbital de uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons aos diferentes orbitais antes de completar qualquer um deles (Regra de Hund).
3. Escreva as letras que identificam os orbitais na ordem crescente de energia, com um sobrescrito que informa o número de elétrons daquele orbital. A configuração de uma camada fechada é representada pelo símbolo do gás nobre que tem aquela configuração, como em [He], para $1s^2$.
4. Ao desenhar um diagrama de caixas, mostre os elétrons em orbitais diferentes da mesma camada com spins paralelos. Elétrons que partilham um orbital têm spins emparelhados.

Este procedimento dá, na maior parte dos casos, a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo. Qualquer outro arranjo corresponde a um estado excitado do átomo. Observe que podemos usar a estrutura da Tabela Periódica para predizer a configuração eletrônica da maior parte dos elementos se soubermos que orbitais estão sendo preenchidos em cada bloco da Tabela (veja a Fig. 1.44).

Um procedimento rápido para elementos com um grande número de elétrons é escrever a configuração eletrônica a partir do número do grupo, que dá o número de elétrons de valência no estado fundamental do átomo, e o número do período, que dá o valor do número quântico principal da camada de valência. O caroço tem a configuração do gás nobre precedente, juntamente com qualquer subcamada d e f preenchida.

O Exemplo 1.10 mostra como aplicar essas regras.

EXEMPLO 1.10

Predição da configuração do estado fundamental de um átomo pesado

Prediga a configuração do estado fundamental de (a) um átomo de vanádio e de (b) um átomo de chumbo.

Antecipe Como o vanádio é um membro do bloco d, esperaríamos que seus átomos tivessem um conjunto de orbitais d parcialmente preenchidos. Como o chumbo é do mesmo grupo do carbono, esperaríamos que a configuração de seus elétrons de valência fosse semelhante à do carbono (s^2p^2).

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 1.1

RESOLVA

(a) O vanádio está no Período 4, logo tem o caroço de argônio. Dois elétrons preenchem o orbital 4s e, assim, os três últimos elétrons entram em dois orbitais 3d diferentes.

$[Ar]3d^3 4s^2$

(b) O chumbo pertence ao Grupo 14/IV e ao Período 6. Por isso, ele tem quatro elétrons na camada de valência, dois no orbital 6s e dois em orbitais 6p diferentes. O átomo tem as subcamadas 5d e 4f completas e o gás nobre precedente é o xenônio.

$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Avalie Como esperado, o vanádio tem um conjunto incompleto de elétrons d e a configuração da camada de valência do chumbo é semelhante à do carbono.

Teste 1.12A Escreva a configuração de um átomo de bismuto no estado fundamental.

[*Resposta:* $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$]

Teste 1.12B Escreva a configuração de um átomo de arsênio no estado fundamental.

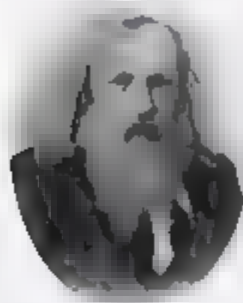
Explicamos a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo usando o princípio da construção juntamente com a Fig. 1.41, o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

1.14 Estrutura eletrônica e Tabela Periódica

A Tabela Periódica (Seção B) foi construída empiricamente, muito antes de serem conhecidas as estruturas dos átomos, a partir do relacionamento de dados experimentais; a razão da periodicidade dos elementos, no entanto, permanecia um mistério (Quadro 1.2). Agora, porém, podemos entender a organização da Tabela Periódica em termos da configuração eletrônica dos elementos. A Tabela é dividida em blocos s, p, d e f, nomes das últimas subcamadas ocupadas, de acordo com o princípio da construção (como se pode ver na Fig. 1.44). Dois elementos são exceções. Como tem dois elétrons 1s, o hélio deveria aparecer no bloco s, mas é mostrado no bloco p devido a suas propriedades. Ele é um gás cujas propriedades são semelhantes às dos gases nobres do Grupo 18/VIII, e não às dos metais reativos do Grupo 2. Sua colocação no Grupo 18/VIII justifica-se pelo fato de que, como os demais elementos do Grupo 18/VIII, ele tem a camada de valência completa. O hidrogênio ocupa uma posição única na Tabela Periódica. Ele tem um elétron s; logo, pertence ao Grupo 1. Mas sua configuração tem menos um elétron do que a configuração de um gás nobre e, assim, pode agir como um membro do Grupo 17/VII. Como o hidrogênio tem esse caráter especial, não o colocamos em grupo algum. Você o encontrará frequentemente no Grupo 1 ou no Grupo 17/VII, e, às vezes, em ambos.

Ponto para pensar: Quais são os argumentos a favor e contra colocar o He no Grupo 2, acima do berílio?

QUADRO 1.2 O desenvolvimento da Tabela Periódica

A Tabela Periódica é uma das realizações mais notáveis da química porque ela ajuda a organizar o que de outra forma seria um arranjo confuso de propriedades dos elementos. O fato de que a estrutura da Tabela corresponde à estrutura eletrônica dos átomos, entretanto, era desconhecido de seus descobridores. A Tabela Periódica foi desenvolvida exclusivamente a partir das propriedades físicas e químicas dos elementos.

Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907)

Em 1860, o Congresso de Karlsruhe reuniu muitos químicos importantes para tentar resolver questões como a existência de átomos e as massas atômicas corretas. Uma das novas ideias apresentadas foi o *princípio de Avogadro* – que estabelecia que o número de moléculas em amostras de gases diferentes de mesmo volume, pressão e temperatura é o mesmo (veja a Seção 4.4). Este princípio permitiu que as massas atômicas relativas dos gases pudessem ser determinadas. Dois dos cientistas que participaram do Congresso, o alemão Lothar Meyer e o russo Dmitri Mendeleev, partiram levando cópias do trabalho de Avogadro. Em 1869, Meyer e Mendeleev descobriram, independentemente, que os elementos caíam em famílias cujas propriedades eram semelhantes quando eles eram arranjados na ordem crescente das massas atômicas. Mendeleev chamou essa observação de lei periódica.

A intuição química de Mendeleev levou-o a deixar espaços para elementos que seriam necessários para completar as tendências observadas, mas que eram desconhecidos na época. Quando, mais tarde, eles foram descobertos, viu-se que Mendeleev estava correto (na maior parte dos casos). A organização que ele sugeriu, por exemplo, exigia um elemento, a que ele chamou de "eka-silício", abaixo do silício e entre o gálio e o arsênio. Ele predisse que o elemento deveria ter massa atômica relativa de 72 (fazendo a massa do hidrogênio igual a 1) e propriedades semelhantes às do silício. Essa predição levou o químico alemão Clemens Winkler, em 1886, a procurar o eka-silício, que ele acabou descobrindo e denominando germânio. O novo elemento tinha a massa atômica relativa de 72,59 e propriedades semelhantes às do silício, como se pode ver na tabela abaixo.

Um dos problemas com a Tabela de Mendeleev era que alguns elementos pareciam fora de lugar. Quando o argônio foi isolado, sua massa aparentemente não correspondia à sua posição na Tabela. Sua massa atômica relativa é 40, a mesma do cálcio, mas o argônio é um gás inerte e o cálcio é um metal reativo. Essas anomalias levaram os cientistas a questionar o uso das massas atômicas relativas como a base de organização dos elementos. Quando Henry Moseley examinou os espectros de raios X dos elementos no começo do século XX, ele percebeu que poderia inferir o número atômico. Cedo percebeu-se que os elementos têm a organização uniformemente repetida da Tabela Periódica se forem organizados por número atômico e não pela massa atômica.

Exercícios relacionados: 1.113 e 1.116

Predições de Mendeleev para o Eka-silício (Germânio)

Propriedade	Eka-silício, E	Germânio, Ge
massa molar	72 g·mol^{-1}	72,59 g·mol^{-1}
densidade	5,5 g·cm^{-3}	5,32 g·cm^{-3}
ponto de fusão	alto	937°C
aparência	cinza-escuro	cinza-claro
óxido	EO_2, sólido branco, anfotérico; densidade 4,7 g·cm	GeO_2, sólido branco; anfotérico; densidade 4,23 g·cm^{-3}
cloreto	ECl_4, ferve acima de 100°C, densidade 1,9 g·cm	$GeCl_4$, ferve acima de 84°C, densidade 1,84 g·cm

Os blocos s e p formam os **grupos principais** da Tabela Periódica. As configurações eletrônicas semelhantes dos elementos do mesmo grupo principal são a causa das propriedades semelhantes desses elementos. O número do grupo nos diz quantos elétrons estão presentes na camada de valência. No bloco s, o número do grupo (1 ou 2) é igual ao número de elétrons de valência. Essa relação se mantém em todos os grupos principais quando se usam números romanos (I a VIII) para indicar os grupos. Quando se usam números arábicos (1–18), porém, é preciso subtrair, no bloco p, 10 unidades do número do grupo para encontrar o número de elétrons de valência. O flúor, por exemplo, do Grupo 17/VII, tem sete elétrons de valência.

Cada novo período corresponde à ocupação da camada com o número quântico principal mais alto do que o da anterior. Essa correspondência explica as diferenças de tamanho dos períodos. O Período 1 inclui somente dois elementos, H e He, nos quais o orbital 1s da camada $n = 1$ é preenchido com até dois elétrons. O Período 2 contém oito elementos, do

Li ao Ne, nos quais um orbital 2s e três orbitais 2p são progressivamente preenchidos com mais oito elétrons. No Período 3 (do Na ao Ar), os orbitais 3s e 3p vão sendo ocupados por mais oito elétrons. No Período 4, os oito elétrons dos orbitais 4s e 4p são adicionados e, também, os 10 elétrons dos orbitais 3d. Existem, então, 18 elementos no Período 4. Os elementos do Período 5 adicionam outros 18 elétrons, com o preenchimento dos orbitais 5s, 4d e 5p. No Período 6, um total de 32 elétrons é adicionado, porque também é preciso incluir os 14 elétrons dos sete orbitais 4f. Os elementos do bloco f têm propriedades químicas muito semelhantes, porque sua configuração eletrônica difere somente na população dos orbitais f internos e esses elétrons participam pouco da formação de ligação.

Os blocos da Tabela Periódica são nomeados segundo o último orbital que é ocupado de acordo com o princípio da construção. Os períodos são numerados de acordo com o número quântico principal da camada de valência.

PERIODICIDADE DAS PROPRIEDADES DOS ÁTOMOS

A Tabela Periódica pode ser usada na previsão de um grande número de propriedades, muitas das quais são cruciais para a compreensão da química. A variação da carga nuclear efetiva na Tabela Periódica tem papel importante na explicação das tendências da periodicidade. A Figura 1.45 mostra a variação da carga efetiva nos três primeiros períodos. Ela cresce da esquerda para a direita em cada período e cai rapidamente na passagem de um período para o outro.

Ponto para pensar: Antes de continuar a ler, prediga como a carga nuclear efetiva pode afetar propriedades atômicas, como o tamanho do átomo ou a facilidade com que um elétron externo pode ser removido.

1.15 Raio atômico

As nuvens de elétrons não têm fronteiras bem definidas; logo, não é possível medir o raio exato de um átomo. Entretanto, quando os átomos se organizam como sólidos e moléculas, seus centros encontram-se em distâncias definidas uns dos outros. O **raio atômico** de um elemento é definido como a metade da distância entre os núcleos de átomos vizinhos (11). Se o elemento é um metal, o raio atômico é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra sólida. Assim, por exemplo, como a distância entre os núcleos vizinhos do cobre sólido é 256 pm, o raio atômico do cobre é 128 pm. Se o elemento é um não metal ou um metaloide, usamos a distância entre os núcleos de átomos unidos por uma ligação química. Esse raio é também chamado de **raio covalente** do elemento, por razões que ficarão claras no Capítulo 2. Como exemplo, a distância entre os núcleos de uma molécula de Cl_2 é 198 pm; logo, o raio covalente do cloro é 99 pm. Se o elemento é um gás nobre, nós usamos o **raio de van der Waals**, que é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra do gás solidificado. Os raios dos átomos dos gases nobres listados no Apêndice 2D são todos raios de van der Waals. Como os átomos de uma amostra de gás nobre não estão ligados quimicamente, os raios de van der Waals

11 Raio atômico

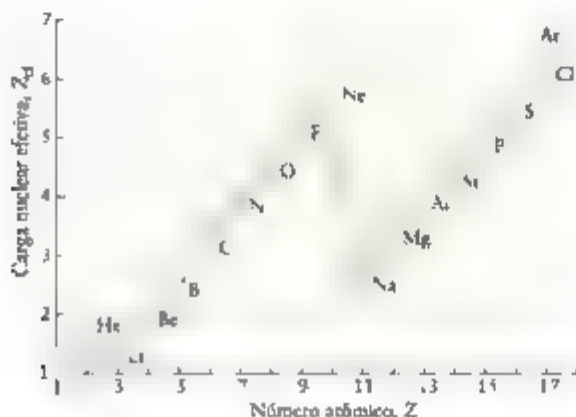



FIGURA 1.45 Variação da carga nuclear efetiva do elétron de valência mais externo com o número atômico. Observe que a carga nuclear efetiva aumenta da esquerda para a direita no período, mas cai quando o elétron mais externo ocupa uma nova camada. (A carga nuclear efetiva é, na verdade, $Z_{ef}e$, porém Z_{ef} é comumente chamado de carga.)

FIGURA 1.46 Os raios atômicos (em picômetros) dos elementos do grupo principal. Os raios decrescem da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo. As cores usadas aqui e adiante representam a magnitude geral das propriedades, como indicado à direita na escala. Os raios atômicos, inclusive os dos elementos do bloco d, estão listados no Apêndice 2D.

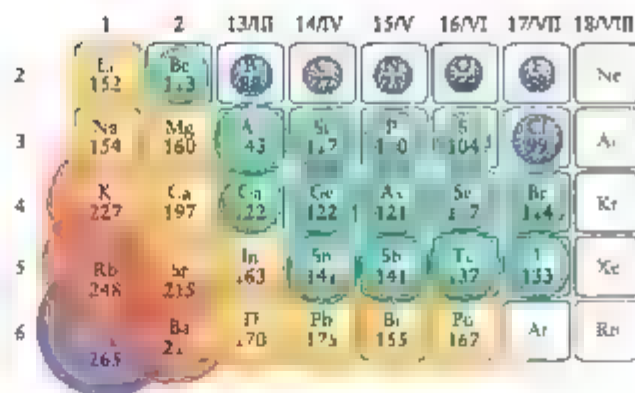
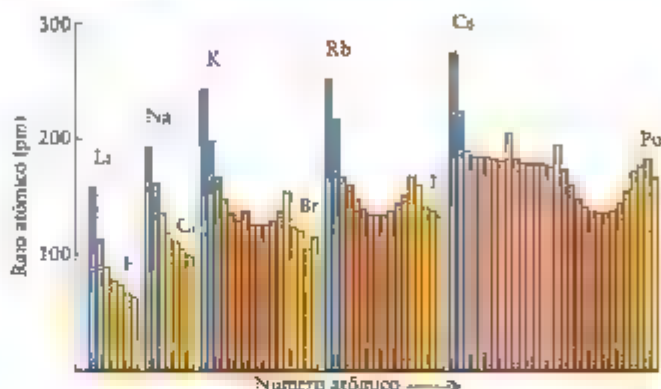
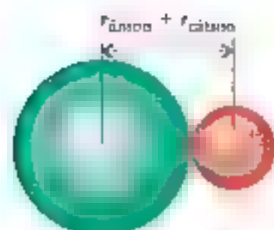



FIGURA 1.47 Variação periódica dos raios atômicos dos elementos. A variação em um período pode ser explicada pelo efeito do aumento da carga nuclear efetiva. A variação no grupo pode ser explicada pela ocupação das camadas, com o aumento do número quântico principal.

são, em geral, muito maiores do que os raios covalentes, e é melhor não incluí-los em nossa discussão das tendências de periodicidade.

A Figura 1.46 mostra alguns raios atômicos e a Figura 1.47 mostra a variação do raio atômico com o número atômico. Observe a periodicidade, isto é, o padrão dentado na segunda. O importante a guardar é que:

> O raio atômico geralmente decresce da esquerda para a direita ao longo de um período e cresce com o valor de n em cada grupo.

O aumento em cada grupo, como do Li para o Cs, por exemplo, faz sentido: a cada novo período, os elétrons mais externos ocupam uma camada mais distante do núcleo. O decréscimo em cada período, como do Li para o Ne, por exemplo, é surpreendente a princípio, porque o número de elétrons cresce com o número de prótons. A explicação é que os novos elétrons estão na mesma camada e estão tão próximos do núcleo como os demais elétrons da mesma camada. Como eles estão espalhados, a blindagem da carga nuclear sobre um elétron pelos demais não é muito eficiente e a carga nuclear efetiva cresce ao longo do período. A carga nuclear efetiva crescente atrai o elétron para o núcleo e, como resultado, o átomo é mais compacto e vemos uma tendência diagonal para os raios atômicos crescerem da direita superior da Tabela Periódica para a esquerda inferior.

> ***Os raios atômicos geralmente decrescem da esquerda para a direita em cada período devido ao aumento do número atômico efetivo e crescem em cada grupo quando camadas sucessivas são ocupadas.***

12 Raio iônico

1.16 Raio iônico

Os raios dos íons são muito diferentes dos raios dos átomos que lhes dão origem. Como vimos na Seção C, em um sólido iônico cada íon está rodeado de íons de carga oposta. O raio iônico de um elemento é a sua parte da distância entre íons vizinhos em um sólido iônico (12). Em outras palavras, a distância entre os centros de um cátion e um ânion vizinhos

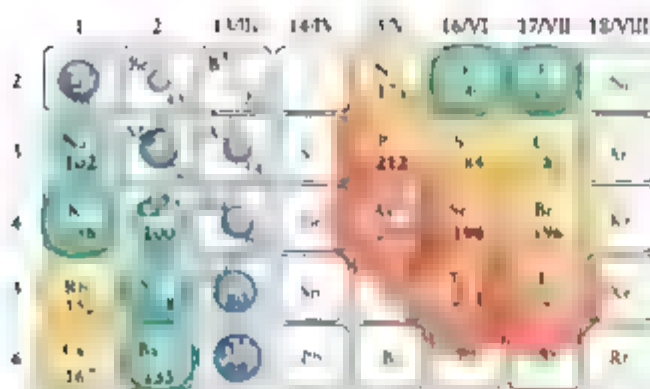



FIGURA 1.48 Raios iônicos (em picômetros) dos íons dos elementos do grupo principal. Observe que os cátions são, em geral, menores do que os ânions — e, em alguns casos, muito menores.

é a soma dos dois raios iônicos. Na prática, tomamos o raio do íon óxido como 140 pm e calculamos o raio dos outros íons com base nesse valor. Assim, como a distância entre os centros dos íons vizinhos Mg^{2+} e O^{2-} no óxido de magnésio é 212 pm, o raio do íon Mg^{2+} é 212 pm − 140 pm = 72 pm.

A Figura 1.48 mostra as tendências de periodicidade dos raios iônicos e a Figura 1.49 mostra os tamanhos relativos de alguns íons e dos átomos que lhes deram origem. Todos os cátions são menores do que os átomos originais, porque os átomos perdem um ou mais elétrons para formar o cátion e expõem seu caroço, que é, geralmente, muito menor do que o átomo neutro. O raio atômico do Li, por exemplo, que tem configuração $1s^2 2s^1$, é 152 pm, mas o raio iônico do Li^+ — o caroço $1s^2$, semelhante ao hélio, do átomo original — é somente 76 pm. Essa diferença de tamanho pode ser comparada à encontrada entre uma cereja e seu caroço. Como no caso dos raios atômicos, os raios dos cátions crescem em cada grupo, porque os elétrons ocupam camadas com números quânticos principais sucessivamente maiores.

A Figura 1.49 mostra que os ânions são maiores do que os átomos que lhes deram origem. Isso pode ser atribuído ao aumento do número de elétrons da camada de valência do ânion e aos efeitos de repulsão que os elétrons exercem uns sobre os outros. A variação dos raios dos ânions mostra a mesma tendência diagonal observada nos átomos e nos cátions, com os menores no extremo superior à direita da Tabela Periódica, perto do flúor.

Os átomos e íons que têm o mesmo número de elétrons são chamados de **isoeletrônicos**. Assim, por exemplo, Na^+, F^- e Mg^{2+} são isoeletrônicos. Esses três íons têm a mesma configuração eletrônica, $[He]2s^2 2p^6$, porém seus raios são diferentes porque eles têm cargas nucleares diferentes (veja a Fig. 1.48). O íon Mg^{2+} tem a maior carga nuclear, logo, a atração do núcleo sobre os elétrons é maior e, portanto, ele tem o menor raio. O íon F^- tem a menor carga nuclear, dentre os três íons isoeletrônicos, e, como resultado, tem o maior raio.

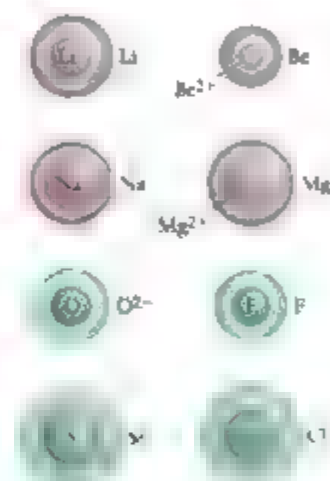



FIGURA 1.49 Tamanhos relativos de alguns cátions e ânions, e dos átomos que lhes deram origem. Note que os cátions (em rosa) são menores do que os átomos originais (em cinza). Os ânions (em verde) são maiores.

EXEMPLO 1.11

Decisão dos tamanhos relativos dos íons

Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente do raio iônico: (a) Mg^{2+} e Ca^{2+}, (b) O^{2-} e F^-.

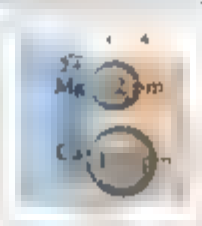
PLANEJE O menor membro de um par de íons isoeletrônicos do mesmo período é um íon do elemento que está mais à direita no período, porque aquele íon tem a carga nuclear efetiva maior. Se os dois íons estão no mesmo grupo, o menor íon é o do elemento que está mais alto no grupo, porque seus elétrons mais externos estão mais perto do núcleo.

RESOLVA

(a) Como Mg está acima de Ca no Grupo 2,

Mg^{2+} tem o raio iônico menor.

Continua

EXEMPLO 1.11 Continuação

(b) Como F^- está à direita de O no Período 2,

F^- tem o menor raio iônico.

Avalie O Apêndice 2C mostra que os valores experimentais são (a) 72 pm para Mg^{2+} e 100 pm para Ca^{2+}, (b) 133 pm para F^- e 140 pm para O^{2-}.

Teste 1.13A Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos: Mg^{2+} e Al^{3+}; (b) O^{2-} e S^{2-}.

[**Resposta:** (a) $r(Al^{3+}) < r(Mg^{2+})$; (b) $r(O^{2-}) < r(S^{2-})$.]

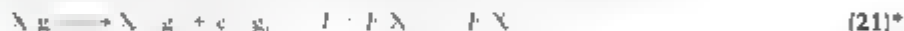
Teste 1.13B Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos: Ca^{2+} e K^+; (b) S^{2-} e Cl^-.

Os raios iônicos geralmente crescem com o valor de n em um grupo e decrescem da esquerda para a direita em um período. Os cátions são menores e os ânions são maiores do que os átomos que lhes deram origem.

1.17 Energia de ionização

Veremos no Capítulo 2 que a formação de uma ligação em um composto iônico depende da remoção de um ou mais elétrons de um átomo e de sua transferência para outro átomo. A energia necessária para remover elétrons de um átomo é, portanto, de importância fundamental para a compreensão de suas propriedades químicas. A **energia de ionização**, I, é a energia necessária para remover um elétron de um átomo na fase gás:

$$X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-(g) \qquad I = E(X^+) - E(X) \qquad (21)^*$$

Quando nos referimos à energia mínima, não temos de nos preocupar com a energia cinética do elétron: ele está estacionário. A ionização pode ser obtida aplicando-se uma energia mais alta; porém, neste caso, o elétron retira a energia em excesso como energia cinética.

A energia de ionização é normalmente expressa em elétron-volts (eV) para um átomo isolado ou em quilojoules por mol de átomos (kJ·mol^{-1}). A **primeira energia de ionização**, I_1, é a energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro na fase gás. Por exemplo, para o cobre, energia necessária

$$Cu(g) \longrightarrow Cu^+(g) + e^-(g) \qquad \text{energia necessária} = I_1 \ (7{,}73\ \text{eV}, 746\ \text{kJ·mol}^{-1})$$

A **segunda energia de ionização**, I_2, de um elemento é a energia necessária para remover um elétron de um cátion com carga unitária na fase gás. Para o cobre,

$$Cu^+(g) \longrightarrow Cu^{2+}(g) + e^-(g) \qquad \text{energia necessária} = I_2 \ (20{,}29\ \text{eV}, 1958\ \text{kJ·mol}^{-1})$$

Como a energia de ionização é uma medida da dificuldade de remover um elétron, os elementos com energias de ionização baixas formam cátions facilmente e conduzem eletricidade (o que exige que alguns elétrons estejam livres para se mover) na forma de sólido. Os elementos com energias de ionização altas formam cátions com dificuldade e não conduzem eletricidade.

Ponto para pensar: Por que a segunda energia de ionização de um átomo é sempre maior do que a primeira energia de ionização?

Como podemos ver na Fig. 1.50:

As primeiras energias de ionização geralmente decrescem com n em um grupo.
As primeiras energias de ionização geralmente aumentam em um período.

O decréscimo em um grupo pode ser explicado pelo fato de que, em períodos sucessivos, o elétron mais externo ocupa uma camada mais afastada do núcleo, e por isso ele está menos preso. Portanto, é necessária mais energia para remover um elétron de um átomo de césio do que de um átomo de sódio. Com poucas exceções, a primeira energia de ionização cresce

FIGURA 1.50 Primeiras energias de ionização dos elementos do grupo principal, em quilojoules por mol. Em geral, os valores baixos são encontrados na parte inferior à esquerda da tabela e os valores altos, no topo à direita.

FIGURA 1.51 Variação periódica da primeira energia de ionização dos elementos.

da esquerda para a direita no período (Fig. 1.51). Isso pode ser explicado pelo aumento da carga nuclear efetiva no período. As pequenas discrepâncias podem ser atribuídas às repulsões entre elétrons, particularmente os elétrons que ocupam o mesmo orbital. Assim, por exemplo, a energia de ionização do oxigênio é ligeiramente menor do que a do nitrogênio porque neste último cada orbital p tem um elétron, mas no oxigênio o oitavo elétron está emparelhado com um elétron que já ocupa um orbital. A repulsão entre os dois elétrons que estão no mesmo orbital aumenta sua energia e faz com que um deles seja removido do átomo com mais facilidade do que se os dois elétrons estivessem em orbitais diferentes.

A Figura 1.52 mostra que a segunda energia de ionização de um elemento é sempre maior do que a primeira. Mais energia é necessária para remover um elétron de um íon com carga positiva do que de um átomo neutro. Para os elementos do Grupo 1, a segunda energia de ionização é consideravelmente maior do que a primeira, mas, no Grupo 2, as duas energias de ionização têm valores semelhantes. Essa diferença é razoável, porque os elementos do Grupo 1 têm configuração ns^1 na camada de valência. Embora a retirada do primeiro elétron requeira pouca energia, o segundo elétron deve sair de um caroço de gás nobre. Os elétrons do caroço têm números quânticos principais menores e estão muito mais próximos do núcleo. Eles são fortemente atraídos por ele e muita energia é necessária para removê-los.

FIGURA 1.52 Sucessivas energias de ionização de parte dos elementos do grupo principal. Observe o grande aumento da energia necessária para remover um elétron da camada mais interna. Em cada caso, a cor azul indica a ionização a partir da camada de valência.

Animação 1.53

FIGURA 1.53 Um bloco de metal é um arranjo de cátions (as esferas) rodeado por um mar de elétrons. A carga do mar de elétrons cancela a carga dos cátions. Os elétrons do mar são móveis e passam de cátion a cátion facilmente, conduzindo, assim, uma corrente elétrica.

Teste 1.14A Explique o pequeno decréscimo da primeira energia de ionização entre o berílio e o boro.

[*Resposta:* No boro, o elétron perdido vem de uma subcamada de mais alta energia do que no berílio.]

Teste 1.14B Explique a grande diminuição da terceira energia de ionização entre o berílio e o boro.

As baixas energias de ionização dos elementos da parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica explicam seu caráter de metal. Um bloco de metal é uma coleção de cátions do elemento rodeados por elétrons de valência não ligados perdidos pelos átomos (Fig. 1.53). Somente os elementos com baixas energias de ionização – os membros do bloco s, do bloco d, do bloco f e os da parte inferior, à esquerda, do bloco p – podem formar sólidos metálicos, porque somente eles podem perder elétrons facilmente.

Os elementos que estão na parte direita superior da Tabela Periódica têm energias de ionização altas e não perdem elétrons com facilidade. Por isso, eles não são metais. Observe que nossa compreensão da estrutura eletrônica ajudou a entender uma propriedade importante da Tabela Periódica – neste caso porque os metais aparecem na parte inferior, à esquerda, e os não metais, na parte superior, à direita.

A primeira energia de ionização é maior para os elementos próximos do hélio e menor para os que estão próximos do césio. A segunda energia de ionização é maior do que a primeira energia de ionização (do mesmo elemento) e a diferença é muito maior se o segundo elétron tiver de ser retirado de uma camada fechada. Os metais são encontrados na parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica porque esses elementos têm baixa energia de ionização e podem perder elétrons facilmente.

1.18 Afinidade eletrônica

Para predizer algumas propriedades químicas é necessário saber como a energia muda quando um elétron se liga a um átomo. A **afinidade eletrônica**, E_{ae}, de um elemento é a energia *liberada* quando um elétron se liga a um átomo na fase gás. Uma afinidade eletrônica positiva significa que energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo. Uma afinidade eletrônica negativa significa que é necessário *fornecer* energia para fazer um elétron se ligar a um átomo. Essa convenção está de acordo com a definição comum do termo "afinidade". Mais formalmente, a afinidade eletrônica de um elemento X é definida como

$$X(g) + e^-(g) \longrightarrow X^-(g) \qquad E_{ae}(X) = E(X) - E(X^-) \tag{22}^*$$

em que $E(X)$ é a energia do átomo X na fase gás e $E(X^-)$, a energia do ânion na fase gás. Por exemplo, a afinidade do cloro é a energia liberada no processo

$$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \text{energia liberada} = E_{ae}\ (3{,}62\ \text{eV}, 349\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Em alguns livros, você encontrará a afinidade eletrônica definida com o sinal oposto. Aqueles valores são, na verdade, as entalpias do ganho de elétrons (Capítulo 7).

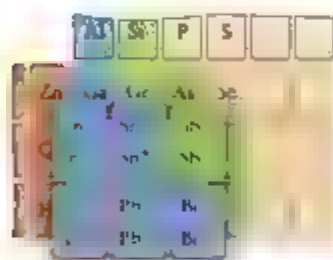
Como o elétron tem energia mais baixa quando ocupa um dos orbitais do átomo, a diferença $E(Cl) - E(Cl^-)$ é positiva e a afinidade eletrônica do cloro é positiva. Como as energias de ionização, as afinidades eletrônicas são registradas em elétron-volts para um átomo isolado ou em joules por mol de átomos.

A Figura 1.54 mostra a variação da afinidade eletrônica nos grupos principais da Tabela Periódica. Ela é muito menos periódica do que a variação do raio e da energia de ionização. Entretanto, uma tendência é claramente visível, com exceção dos gases nobres,

As afinidades eletrônicas são maiores à direita da Tabela Periódica

Essa tendência é particularmente verdadeira na parte direita superior, perto do oxigênio, do enxofre e dos halogênios. Nesses átomos, o elétron adicionado ocupa um orbital p próximo do núcleo, com carga efetiva elevada, e sofre sua atração fortemente. Os gases nobres têm afinidades eletrônicas negativas porque qualquer elétron adicionado deve ocupar um orbital no exterior de uma camada completa e distante do núcleo: esse processo requer energia e, portanto, a afinidade eletrônica é negativa.

Quando um elétron entra na única vaga da camada de valência de um átomo do Grupo 17/VII, a camada se completa e qualquer elétron adicional deve iniciar uma nova camada. Nessa camada, ele não somente estaria longe do núcleo como também sentiria a repulsão

FIGURA 1.56 Quando óxido de estanho(II) é aquecido ao ar, ele se torna incandescente porque forma-se óxido de estanho(IV). Mesmo sem ser aquecido, ele fica em brasa e pode arder.

1.19 Efeito do par inerte

Embora o alumínio e o índio estejam ambos no Grupo 13/III, o alumínio forma íons Al^{3+}, enquanto o índio forma íons In^{+} e In^{3+}. A tendência a formar íons de carga com menos duas unidades do que o esperado para o número do grupo é conhecida como efeito do par inerte. Outro exemplo do efeito do par inerte é encontrado no Grupo 14/IV: o estanho forma óxido de estanho(IV) quando aquecido ao ar, mas o átomo de chumbo, mais pesado, perde somente seus dois elétrons p e forma óxido de chumbo(II). O óxido de estanho(II) pode ser preparado, mas se oxida rapidamente a óxido de estanho(IV) (Fig. 1.56). O chumbo mostra o efeito do par inerte muito mais fortemente do que o estanho.

O efeito do par inerte é devido, em parte, às energias relativas dos elétrons de valência s e p. Nos períodos mais tardios da Tabela Periódica, os elétrons de valência s têm energia muito baixa por causa de sua boa penetração e da baixa capacidade de blindagem dos elétrons d. Os elétrons de valência s podem, então, permanecer ligados ao átomo durante a formação do íon. O efeito do par inerte é mais pronunciado nos átomos pesados de um grupo, onde a diferença de energia entre os elétrons s e p é maior (Fig. 1.57). Ainda assim, o par de elétrons s pode ser removido de um átomo sob condições suficientemente vigorosas. Um par inerte poderia ser chamado de "par preguiçoso" de elétrons.

O efeito do par inerte é a tendência de formar íons de carga duas unidades a menos do que o esperado para o número do grupo. Isso é mais pronunciado nos elementos mais pesados do bloco p.

FIGURA 1.57 Os íons típicos formados pelos elementos pesados dos Grupos 13/III a 15/V mostram a influência do par inerte — a tendência a formar compostos nos quais os números de oxidação diferem de 2 unidades.

1.20 Relações diagonais

As relações diagonais são semelhanças de propriedades entre vizinhos diagonais nos grupos principais da Tabela Periódica (Figura 1.58). Uma parte do porquê dessa semelhança pode ser vista nas Figuras 1.46 e 1.50, observando-se as cores que mostram as tendências gerais dos raios atômicos e das energias de ionização. As bandas coloridas de valores semelhantes ocorrem em faixas diagonais ao longo da tabela. Como essas características afetam as propriedades químicas de um elemento, não é surpresa verificar que os elementos de uma faixa diagonal têm propriedades químicas semelhantes (Fig. 1.59). As relações diagonais são úteis na predição das propriedades dos elementos e de seus compostos.

A banda diagonal dos metaloides que divide os metais dos ametais é outro bom exemplo de relação diagonal (Seção B). O mesmo acontece com a semelhança química entre o lítio e o magnésio e entre o berílio e o alumínio. Por exemplo, o lítio e o magnésio reagem diretamente com o nitrogênio para formar nitretos. Como o alumínio, o berílio reage com ácidos e bases. Veremos muitos exemplos dessa semelhança diagonal quando estudarmos os elementos dos grupos principais em detalhe no Capítulo 15.

Os pares de elementos com relação diagonal mostram, com frequência, propriedades químicas semelhantes.

FIGURA 1.58 Os pares de elementos representados pelas caixas laranja-claro e laranja-escuro mostram uma forte relação diagonal entre eles.

1.21 Propriedades gerais dos elementos

Estamos agora em um ponto em que podemos começar a predizer, pelo menos de um modo geral, as propriedades dos elementos. Assim, por exemplo, um elemento do bloco s tem baixa energia de ionização, o que quer dizer que os seus elétrons mais externos podem ser perdidos facilmente. Um elemento do bloco s muito provavelmente será um metal reativo com todas as características que o nome "metal" envolve (Tabela 1.4, Fig. 1.60). Como as energias de ionização são menores na parte inferior de cada grupo e os elementos dessas posições perdem seus elétrons de valência com muito mais facilidade, os elementos pesados césio e bário reagem mais vigorosamente do que os demais elementos do bloco s. Eles devem ser guardados fora do contato com ar e água.

Os elementos do bloco p, à esquerda, especialmente os elementos mais pesados, têm energias de ionização suficientemente baixas para ter algumas das propriedades de metais dos membros do bloco s. Entretanto, as energias de ionização dos metais do bloco p são muito mais altas e, por isso, eles são menos reativos do que os do bloco s (Fig. 1.61).

TABELA 1.4 Características dos metais e não metais

Metais	Não metais
Propriedades físicas	
bons condutores de eletricidade	maus condutores de eletricidade
maleáveis	não maleáveis
dúcteis	não dúcteis
lustrosos	não lustrosos
normalmente: sólidos de alto ponto de fusão; bons condutores de calor	normalmente: sólidos, líquidos ou gases; baixos pontos de fusão; maus condutores de calor
Propriedades químicas	
reagem com ácidos	não reagem com ácidos
formam óxidos básicos (que reagem com ácidos)	formam óxidos ácidos (que reagem com bases)
formam cátions	formam ânions
formam halogenetos iônicos	formam halogenetos covalentes

FIGURA 1.59 O boro (acima) e o silício (abaixo) têm uma relação diagonal. Ambos são sólidos brilhantes, com alto ponto de fusão. Eles também têm várias semelhanças químicas.

Os elementos do bloco p, à direita, com exceção dos gases nobres, têm afinidades eletrônicas caracteristicamente altas: eles tendem a ganhar elétrons para completar a camada. Exceto os metaloides telúrio e polônio, os membros dos Grupos 16/VI e 17/VII são não metais (Fig. 1.62). Em geral, eles formam compostos moleculares entre si.

Todos os elementos do bloco d são metais (Fig. 1.63). Suas propriedades são intermediárias entre os elementos do bloco s e os do bloco p, o que explica (com a exceção dos membros do Grupo 12) seu nome alternativo, *metais de transição*. Como os metais de transição do mesmo período diferem principalmente no número de elétrons d, que estão em camadas interiores, suas propriedades são muito semelhantes.

Quando um átomo de metal que utiliza elétrons d perde elétrons para formar um cátion, ele perde primeiro os elétrons s externos. Entretanto, a maior parte dos metais de transição forma íons com estados de oxidação diferentes porque os elétrons d têm energias semelhantes e um número variável deles pode se perder ao formar compostos. O ferro, por exemplo, forma Fe^{2+} e Fe^{3+}, o cobre forma Cu^{+} e Cu^{2+}. Embora o cobre seja semelhante ao potássio porque o elétron mais externo é um elétron *s*, o potássio só forma K^{+}. A razão disso pode ser compreendida comparando-se as segundas energias de ionização, que são 1958 kJ·mol^{-1} para o cobre e 3051 kJ·mol^{-1} para o potássio. Para formar Cu^{2+}, um elétron é removido da subcamada d do [Ar]$3d^{10}$, mas, para formar K^{2+}, o elétron teria de ser retirado do *caroço* do potássio semelhante ao argônio.

A valência variável é discutida na Seção [illegible]

A disponibilidade dos orbitais d e a semelhança dos raios atômicos dos metais do bloco d têm impacto significativo em muitas áreas que nos afetam. A disponibilidade dos orbitais d é, em grande parte, responsável pela ação dos metais de transição como catalisadores (substâncias que aceleram as reações mas não são consumidas no processo) na indústria química. Assim, o ferro é usado na manufatura da amônia, o níquel, na conversão de óleos vegetais em óleos comestíveis, a platina, na manufatura de ácido nítrico, o óxido de vanádio(V), na manufatura de ácido sulfúrico, e compostos de titânio, na manufatura

FIGURA 1.60 Todos os metais alcalinos são macios, reativos e têm cor prateada. O sódio é guardado em óleo mineral para que fique protegido do contato com o ar. Uma superfície recentemente cortada cobre-se rapidamente de óxido.

FIGURA 1.61 Elementos do Grupo 14/IV. Da esquerda para a direita: carbono (como grafita), silício, germânio, estanho e chumbo.

FIGURA 1.62 Elementos do Grupo 16/VI. Da esquerda para a direita: oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Observe a tendência de não metal a metaloide.

FIGURA 1.63 Elementos da primeira linha do bloco d. Acima (da esquerda para a direita): escândio, titânio, vanádio, cromo e manganês. Abaixo: ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco.

de polietileno. A capacidade de formar íons com diferentes cargas é importante porque facilita as reações delicadas que ocorrem em organismos vivos. Assim, o ferro está presente como ferro(II) na hemoglobina, a proteína que transporta oxigênio no sangue dos mamíferos; o cobre, nas proteínas responsáveis pelo transporte de elétrons; e o manganês, nas proteínas responsáveis pela fotossíntese. A semelhança de seus raios atômicos é em grande parte responsável pela capacidade dos metais de transição em formar as misturas conhecidas como *ligas*, especialmente a grande variedade de aços que tornam possível a moderna engenharia.

As dificuldades em separar e isolar os lantanoides retardaram seu uso tecnológico. Entretanto, hoje, eles são intensamente estudados, porque os materiais supercondutores com frequência contêm lantanoides. Todos os actinoides são radioativos. Nenhum dos elementos que estão depois do plutônio na Tabela Periódica tem abundância natural significativa na Terra. Como eles são fabricados somente em reatores nucleares ou em aceleradores de partículas, só estão disponíveis em pequenas quantidades.

Todos os elementos do bloco s são metais reativos que formam óxidos básicos. Os elementos do bloco p tendem a ganhar elétrons para completar camadas; eles vão de metais a metaloides e não metais. Todos os elementos do grupo d são metais com propriedades intermediárias entre as dos metais do bloco s e as dos metais do bloco p. Muitos elementos do bloco d formam cátions com mais de um estado de oxidação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Descrever os experimentos que levaram à formulação do modelo nuclear do átomo (Seção 1.1).

❑ 2 Calcular o comprimento de onda ou a frequência da luz, a partir da relação $\lambda\nu = c$ (Exemplo 1.1).

❑ 3 Usar a lei de Wien para estimar a temperatura (Exemplo 1.3).

❑ 4 Usar a relação $E = h\nu$ para calcular a energia, a frequência ou o número de fótons emitidos por uma fonte de luz (Exemplos 1.4 e 1.5).

❑ 5 Estimar o comprimento de onda de uma partícula (Exemplo 1.6).

❑ 6 Estimar a incerteza na posição ou na velocidade de uma partícula (Exemplo 1.7).

❑ 7 Calcular as energias e descrever as funções de onda da partícula em uma caixa (Exemplo 1.8).

❑ 8 Explicar a origem das linhas do espectro de um elemento e correlacioná-las com as energias de transição específicas (Exemplo 1.2).

❑ 9 Estimar a probabilidade relativa de encontrar um elétron em uma determinada distância do núcleo de um átomo (Exemplo 1.9).

❑ 10 Nomear e explicar a relação de cada um dos quatro números quânticos com as propriedades e energias relativas dos orbitais atômicos (Seções 1.8 a 1.11).

❑ 11 Descrever os fatores que afetam as energias de um elétron em um átomo com muitos elétrons (Seção 1.12).

❑ 12 Escrever a configuração do átomo de um elemento no estado fundamental (Caixa de Ferramentas 1.1 e Exemplo 1.10).

❑ 13 Explicar as tendências periódicas dos raios atômicos, das energias de ionização e das afinidades eletrônicas (Exemplos 1.11 e 1.12).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com [C] *exigem cálculo.*

Observação dos átomos

1.1 Quando J.J. Thomson fez seus experimentos em raios catódicos, a natureza do elétron estava em dúvida. Alguns o imaginavam como uma forma de radiação, como a luz; outros acreditavam que o elétron era uma partícula. Algumas das observações feitas com raios catódicos eram usadas para apoiar ou outra visão. Explique como cada uma das propriedades seguintes dos raios catódicos podem apoiar o modelo de partícula ou de onda do elétron. (a) Eles passam através de folhas de metal. (b) Eles viajam em velocidades inferiores à da luz. (c) Se um objeto é colocado em sua trajetória observa-se uma sombra. (d) Sua trajetória muda quando eles passam entre placas com carga elétrica.

1.2 J.J. Thomson inicialmente chamou os raios produzidos em sua aparelhagem (Fig. B.5) de "raios canais". Os raios canais sofrem desvios ao passar entre os polos de um ímã e depois atingem a tela de fósforo. A razão Q/m (em que Q é a carga e m a massa) das partículas que compõem os raios canais é $2{,}410 \times 10^{7}\ C{\cdot}kg^{-1}$. O catodo e o anodo do aparelho são feitos de lítio e o tubo contém hélio. Use a informação do final do livro para identificar as partículas (e suas cargas) que formam os raios canais. Explique seu raciocínio.

1.3 Arranje, em ordem crescente de energia, os seguintes tipos de fótons de radiação eletromagnética: raios γ, luz visível, radiação ultravioleta, micro-ondas, raios X.

1.4 Arranje, em ordem crescente de frequência, os seguintes tipos de fótons de radiação eletromagnética: luz visível, ondas de rádio, radiação ultravioleta, radiação infravermelha.

1.5 Um estudante universitário teve um dia movimentado. Todas as suas atividades (leitura, tirar uma chapa de raios X de um dente, fazer pipoca em um forno de micro-ondas e bronzear a pele) envolveram radiação de uma parte diferente do espectro eletromagnético. Complete a seguinte tabela e atribua um tipo de radiação a cada evento:

Frequência	Comprimento de onda	Energia do fóton	Evento
[illegible] Hz			
		[illegible]	
300 MHz			
	2,5 nm		

1.6 Um estudante universitário usou vários tipos de radiação eletromagnética quando foi ao restaurante para o almoço (olhar uma luz vermelha do trânsito mudar de cor, ouvir o rádio do carro, ser atingido por raios gama perdidos vindos do espaço exterior ao entrar no restaurante e pegar comida em uma bandeja aquecida por uma lâmpada infravermelha). Complete a seguinte tabela e atribua um tipo de radiação a cada evento:

Frequência	Comprimento de onda	Energia do fóton	Evento
		$2{,}7 \times 10^{-19}$ J	
	999 nm		
$5 \times 10^{1[illegible]}$ Hz			
	[illegible] m		

Espectros atômicos

1.7 (a) Use a fórmula de Rydberg para o átomo de hidrogênio e calcule o comprimento de onda da transição entre $n = 4$ e $n = 2$. (b) Qual é o nome dado à série espectroscópica a que esta linha pertence? (c) Use a Tabela 1.1 para determinar a região do espectro na qual a transição é observada. Se a transição ocorre na região visível do espectro, que cor é emitida?

1.8 (a) Use a fórmula de Rydberg para o átomo de hidrogênio e calcule o comprimento de onda da transição entre $n = 5$ e $n = 1$. (b) Qual é o nome dado à série espectroscópica a que esta linha pertence? (c) Use a Tabela 1.1 para determinar a região do espectro na qual a transição é observada. Se a transição ocorre na região visível do espectro, que cor é emitida?

1.9 No espectro do átomo de hidrogênio, muitas linhas são classificadas como pertencendo a uma série (por ex., série de Balmer, série de Lyman, série de Paschen), como se vê na Figura 1.28. O que as linhas de uma série têm em comum que torna lógico juntá-las em um grupo?

1.10 No espectro do átomo de hidrogênio, observa-se uma linha violeta em 434 nm. Determine os níveis de energia inicial e final da emissão de energia que corresponde a essa linha espectral.

1.11 Os níveis de energia dos íons hidrogenoides, com um elétron e número atômico Z, diferem dos níveis de energia do hidrogênio por um fator igual a Z^2. Prediga o comprimento de onda da transição $2s \longrightarrow 1s$ do He^+.

1.12 Alguns *lasers* funcionam pela excitação de átomos de um elemento e colisão posterior entre os átomos excitados e os átomos de outro elemento com transferência de energia. A transferência é mais eficiente quando a separação dos níveis de energia é a mesma nas duas espécies. Dada a informação do Exercício 1.11, existe alguma transição do He^+ (incluindo transições de seus estados excitados) que poderia ser excitada pela colisão com um átomo de hidrogênio de configuração $2s^1$?

Teoria quântica

1.13 Examine as seguintes informações sobre a radiação eletromagnética e decida se elas são verdadeiras ou falsas. Se forem falsas, corrija-as. (a) A intensidade total da radiação emitida por um corpo negro na temperatura absoluta T é diretamente proporcional à temperatura. (b) Quando a temperatura de um corpo-negro aumenta, o comprimento de onda do máximo de intensidade diminui. (c) Fótons de radiação de radiofrequência têm energia maior do que fótons da radiação ultravioleta.

1.14 Examine as seguintes informações sobre a radiação eletromagnética e decida se elas são verdadeiras ou falsas. Se forem falsas, corrija-as. (a) Fótons de radiação ultravioleta têm menos energia do que fótons de radiação infravermelha. (b) A energia cinética de um elétron emitido por uma superfície metálica irradiada com luz ultravioleta é independente da frequência da radiação. (c) A energia de um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação.

1.15 A temperatura do ferro derretido pode ser estimada pela lei de Wien. Se o ponto de fusão do ferro é 1.540°C, qual será o comprimento de onda (em nanômetros) que corresponde à intensidade máxima da radiação quando uma peça de ferro funde?

1.16 Um astrônomo descobre uma nova estrela vermelha e deduz que a intensidade máxima ocorre em $\lambda = 572$ nm. Qual é a temperatura da superfície da estrela?

1.17 Os fótons de raios γ emitidos durante o decaimento nuclear de um átomo de tecnécio-99 usado em produtos radiofarmacêu-

ticos têm energia igual a 140,511 keV. Calcule a energia de um fóton desses raios γ.

1.18 Uma mistura de argônio e vapor de mercúrio usada em sinais azuis de advertência emite luz de comprimento de onda 470 nm. Calcule a mudança de energia resultante da emissão de 1,00 mol de fótons nesse comprimento de onda.

1.19 As lâmpadas de vapor de sódio usadas na iluminação pública emitem luz amarela de comprimento de onda 589 nm. Quanta energia é emitida por (a) um átomo de sódio excitado quando ele gera um fóton; (b) 5,00 mg de átomos de sódio que emitem luz nesse comprimento de onda; (c) 1,00 mol de átomos de sódio que emitem luz nesse comprimento de onda?

1.20 Quando um feixe de elétrons choca-se com um bloco de cobre, são emitidos raios X com frequência $1,2 \times 10^{17}$ Hz. Quanta energia é emitida por (a) um átomo de cobre excitado quando ele gera um fóton de raios X; (b) 2,00 mols de átomos de cobre excitados; (c) 2,00 g de átomos de cobre?

1.21 Uma lâmpada funcionando em 32 W ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$) emite luz violeta de comprimento de onda 420 nm. Quantos fótons de luz violeta pode a lâmpada gerar em 2,0 s?

1.22 Uma lâmpada funcionando em 40 W ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$) emite luz azul de comprimento de onda 470 nm. Quantos fótons de luz azul pode a lâmpada gerar em 2,0 s?

1.23 A velocidade de um elétron emitido pela superfície de um metal iluminada por um fóton é $3,6 \times 10^{3}\ km \cdot s^{-1}$. (a) Qual é o comprimento de onda do elétron emitido? (b) A superfície do metal não emite elétrons até que a radiação alcance $2,50 \times 10^{16}$ Hz. Quanta energia é necessária para remover o elétron da superfície do metal? (c) Qual é o comprimento de onda da radiação que causa a fotoemissão do elétron? (d) Que tipo de radiação eletromagnética foi usado?

1.24 A função de trabalho do metal crômio é 4,37 eV. Que comprimento de radiação deve ser usado para provocar a emissão de elétrons com a velocidade de $1,5 \times 10^{3}\ km \cdot s^{-1}$?

1.25 Uma bola de beisebol pesa entre 145,00 e 149,00 gramas. Qual é o comprimento de onda de uma bola de 145,75 gramas arremessada a $147,2\ km \cdot h^{-1}$?

1.26 Um certo automóvel de massa 1.645 kg viaja em uma rodovia à velocidade de $162\ km \cdot h^{-1}$. Qual é o comprimento de onda do automóvel?

1.27 Qual é a velocidade de um nêutron de comprimento de onda 100. pm?

1.28 A velocidade média de um átomo de hélio em 25°C é $1,23 \times 10^{3}\ m \cdot s^{-1}$. Qual é o comprimento de onda médio de um átomo de hélio nessa temperatura?

1.29 Qual é a incerteza mínima na posição de um elétron confinado em um diâmetro igual ao do átomo de chumbo (diâmetro = 350. pm)?

1.30 Qual é a incerteza mínima na velocidade de um átomo de hidrogênio em um acelerador de partículas sabendo-se que sua velocidade é conhecida no intervalo $\pm 5,0\ m \cdot s^{-1}$?

Funções de onda

1.31 Os níveis de energia de uma partícula de massa m em uma caixa quadrada de duas dimensões de lado L são dados por $(n_1^2 + n_2^2)h^2/8mL^2$. Existe algum nível degenerado? Se existir, encontre os valores dos números quânticos n_1 e n_2 dos três primeiros casos para os quais essas degenerescências ocorrem.

1.32 Reveja o Exercício 1.31. Se um lado da caixa é o dobro do outro, os níveis de energia são dados por $(n_1^2/L_1^2 + n_2^2/L_2^2) \times h^2/8m$. Existe algum nível degenerado? Se existir, quais são os estados degenerados do nível mais baixo que mostram degenerescência?

1.33 (a) Use o modelo da partícula em uma caixa para o átomo de hidrogênio para tratar o elétron em uma caixa unidimensional de comprimento 150 pm e prediga o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron passa do nível $n = 3$ ao nível $n = 2$. (b) Repita o cálculo para a transição entre os níveis $n = 4$ e $n = 2$.

1.34 (a) Qual é o fóton de mais alta energia que pode ser absorvido por um átomo de hidrogênio no estado fundamental sem causar ionização? (b) Qual é o comprimento de onda dessa radiação? (c) Em que região do espectro eletrônico observa-se esse fóton?

1.35 (a) Faça o gráfico da função de onda da partícula em uma caixa para $n = 2$ e $L = 1$ m. (b) Quantos nodos tem a função de onda? Onde ocorrem esses nodos? (c) Repita as partes (a) e (b) para $n = 3$. (d) Que conclusão geral você pode tirar para a relação entre n e o número de nodos presentes em uma função de onda? (e) Converta o gráfico de $n = 2$ para distribuição de densidade de probabilidade: em que valores de x é mais provável encontrar a partícula? (f) Repita a parte (e) para $n = 3$.

1.36 Verifique a conclusão da parte (d) do Exercício 1.35 lançando o gráfico para $n = 4$ e determinando o número de nodos.

1.37 O comprimento de onda de uma partícula em uma caixa unidimensional é dado na Eq. 9. (a) Confirme que a probabilidade de encontrar a partícula na metade esquerda da caixa é ½, independentemente do valor de n. (b) Será que a probabilidade de encontrar a partícula no primeiro terço à esquerda da caixa depende de n? Se for o caso, qual é a probabilidade? *Sugestão*: a integral indefinida de $\text{sen}^2\, ax$ é $\frac{1}{2}x - (1/4a)\ \text{sen}\ (2ax) + \text{constante}$.

1.38 A *série de Humphreys* é um conjunto de linhas do espectro de emissão do átomo de hidrogênio que termina no quinto estado excitado. Se um átomo emite um fóton de radiação de comprimento de onda 5.910 nm, a que linha espectral da série de Humphreys corresponde esse fóton (isto é, a linha espectral de mais baixa energia, a segunda em energia, a terceira em energia, etc.)? Justifique sua resposta com um cálculo.

Modelos atômicos

1.39 Avalie a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena região do orbital 1s do hidrogênio, a uma distância $0,55a_0$ do núcleo, em relação à probabilidade de encontrá-lo em uma região de mesmo volume localizada no núcleo.

1.40 Avalie a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena região do orbital 1s do hidrogênio, a uma distância $0,65a_0$ do núcleo, em relação à probabilidade de encontrá-lo em uma região de mesmo volume localizada no núcleo.

1.41 Mostre que a distribuição dos elétrons é esfericamente simétrica para um átomo em que um elétron ocupa cada um dos três orbitais p de uma dada camada.

1.42 Mostre que, se a função de distribuição radial é definida como $P = r^2R^2$, então a expressão de P para um orbital s é $P = 4\pi r^2\psi^2$.

1.43 Qual é a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena esfera de raio (a) a_0 ou (b) $2a_0$ no estado fundamental de um átomo de hidrogênio?

1.44 A que distância do núcleo é mais provável encontrar o elétron se ele ocupa (a) um orbital 3d ou (b) um orbital 4s de um átomo de hidrogênio?

1.45 (a) Faça um desenho da superfície-limite que corresponde aos orbitais 1s, 2p e 3d. (b) O que se entende por um nodo? (c) Quantos nodos radiais e *superfícies nodais* angulares tem cada orbital? (d) Prediga quantos planos nodais são esperados para um orbital 4f.

1.46 Localize as posições dos nodos radiais de (a) um orbital 3s e (b) um orbital 4d.

1.47 Descreva a orientação dos lobos dos orbitais p_x, p_y e p_z em relação aos eixos cartesianos.

1.48 Descreva a diferença em orientação dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ em relação aos eixos cartesianos de referência. Talvez você queira olhar a animação dos orbitais atômicos que aparece no *site* deste livro.

1.49 Quantos orbitais existem em subcamadas com l igual a (a) 0; (b) 2; (c) 1; (d) 3?

1.50 (a) Quantas *subcamadas* existem para o número quântico principal $n = 5$? (b) Identifique as subcamadas na forma 5s, etc. (c) Quantos *orbitais* existem na camada com $n = 5$?

1.51 (a) Quantos valores do número quântico l são possíveis quando $n = 7$? (b) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron na subcamada 6d? (c) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron em uma subcamada 3p? (d) Quantas subcamadas existem na camada com $n = 4$?

1.52 (a) Quantos valores do número quântico l são possíveis quando $n = 6$? (b) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron na subcamada 5f? (c) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron em uma subcamada 2s? (d) Quantas subcamadas existem na camada com $n = 3$?

1.53 Quais são os números quânticos principal e de momento angular do orbital, para cada um dos seguintes orbitais: (a) 6p; (b) 3d; (c) 2p; (d) 5f?

1.54 Quais são os números quânticos principal e de momento angular do orbital, para cada um dos seguintes orbitais: (a) 2s; (b) 6f; (c) 4d; (d) 5p?

1.55 Para cada um dos orbitais listados no Exercício 1.53, dê os valores possíveis do número quântico magnético.

1.56 Para os orbitais do Exercício 1.54, dê os valores possíveis do número quântico magnético.

1.57 Quantos elétrons, no total, podem ocupar (a) os orbitais 4p; (b) os orbitais 3d; (c) o orbital 1s; (d) os orbitais 4f?

1.58 Quantos elétrons podem ocupar uma subcamada com l igual a (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3?

1.59 Escreva a notação da subcamada (3*d*, por exemplo) e o número de orbitais que têm os seguintes números quânticos: (a) $n = 5, l = 2$; (b) $n = 1, l = 0$; (c) $n = 6, l = 3$; (d) $n = 2, l = 1$.

1.60 Escreva a notação da subcamada (3*d*, por exemplo) e o número de elétrons que podem ter os seguintes números quânticos, se todos os orbitais da subcamada estão preenchidos: (a) $n = 4, l = 1$; (b) $n = 5, l = 0$; (c) $n = 6, l = 2$; (d) $n = 7, l = 3$.

1.61 Quantos elétrons podem ter os seguintes números quânticos em um átomo? (a) $n = 2, l = 1$; (b) $n = 4, l = 2, m_l = -2$; (c) $n = 2$; (d) $n = 3, l = 2, m_l = +1$

1.62 Quantos elétrons podem ter os seguintes números quânticos em um átomo? (a) $n = 3, l = 1$; (b) $n = 5, l = 3, m_l = -1$; (c) $n = 2, l = 1, m_l = 0$; (d) $n = 7$.

1.63 Quais das seguintes subcamadas não podem existir em um átomo? (a) 2d; (b) 4d; (c) 4g; (d) 6f

1.64 Quais das seguintes subcamadas não podem existir em um átomo? (a) 4f; (b) 3f; (c) 5g; (d) 6h.

Estruturas dos átomos com muitos elétrons

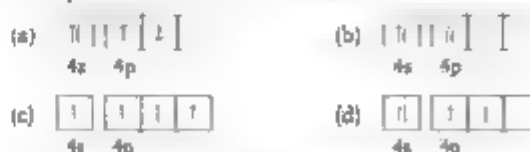
1.65 (a) Escreva uma expressão para a energia potencial total de Coulomb para um átomo de lítio. (b) O que representa cada um dos termos?

1.66 (a) Escreva uma expressão para a energia potencial total de Coulomb para um átomo de berílio. (b) Se Z é o número de elétrons de um átomo, escreva uma expressão geral que represente o número total de termos que estará presente na equação da energia potencial total de Coulomb.

1.67 Quais das seguintes afirmações são verdadeiras para os átomos com muitos elétrons? Se falsas, explique por quê. (a) A carga nuclear efetiva, Z_{ef}, é independente do número de elétrons presentes em um átomo. (b) Os elétrons de um orbital *s* são mais efetivos em blindar da carga nuclear os elétrons de outros orbitais, porque um elétron em um orbital *s* pode penetrar o núcleo de um átomo. (c) Elétrons com $l = 2$ são mais efetivos na blindagem do que elétrons com $l = 1$. (d) Z_{ef} de um elétron em um orbital p é menor do que o de um elétron em um orbital s da mesma camada.

1.68 Decida, para os elétrons em um átomo de carbono no estado fundamental, quais das afirmações são verdadeiras. Se falsas, explique por quê. (a) O Z_{ef} de um elétron de um orbital 1s é igual ao Z_{ef} de um elétron de um orbital 2s. (b) O Z_{ef} de um elétron de um orbital 2s é o igual ao Z_{ef} de um elétron de um orbital 2p. (c) Um elétron de um orbital 2s tem a mesma energia que um elétron de um orbital 2p. (d) Dois elétrons nos orbitais 2p têm números quânticos magnéticos de spin, m_s, com sinais opostos. (e) Os elétrons do orbital 2s têm o mesmo valor do número quântico m_s.

1.69 Determine se as seguintes configurações eletrônicas representam o estado fundamental ou um estado excitado do átomo em questão.

1.70 As seguintes *configurações de camada de valência* são possíveis para um átomo neutro. Que elemento e que configuração correspondem ao estado fundamental?

1.71 Dentre os conjuntos de quatro números quânticos $\{n, l, m_l, m_s\}$, identifique os que são proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê: (a) $\{4, 2, -1, +1/2\}$; (b) $\{5, 0, -1, +1/2\}$; (c) $\{4, 4, -1, +1/2\}$.

1.72 Dentre os conjuntos de quatro números quânticos $\{n, l, m_l, m_s\}$, identifique os que são proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê: (a) $\{2, 2, -1, +1/2\}$; (b) $\{6, 6, 0, +1/2\}$; (c) $\{5, 4, +5, +1/2\}$.

1.73 Qual é a configuração do estado fundamental esperada para cada um dos seguintes elementos: (a) prata; (b) berílio; (c) antimônio; (d) gálio; (e) tungstênio; (f) iodo?

1.74 Qual é a configuração do estado fundamental esperada para cada um dos seguintes elementos: (a) arsênio; (b) estrôncio; (c) estanho; (d) platina; (e) ósmio; (f) molibdênio?

1.75 Que elementos têm as seguintes configurações eletrônicas de estado fundamental: (a) $[Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$; (b) $[Ar]3d^3 4s^2$; (c) $[He]2s^2 2p^2$; (d) $[Rn]7s^2 6d^2$?

1.76 Que elementos têm as seguintes configurações eletrônicas de estado fundamental: (a) $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$; (b) $[Ne]3s^1$; (c) $[Kr]5s^2$; (d) $[Xe]4f^{14}6s^2$?

1.77 Para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, prediga o tipo de orbital (por exemplo, 1s, 2p, 3d, 4f, etc.) do qual um elétron poderia ser removido para torná-lo um íon +1: (a) Ge; (b) Mn; (c) Ba; (d) Au.

1.78 Para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, prediga o tipo de orbital (por exemplo, 1s, 2p, 3d, 4f, etc.) do qual um elétron poderia ser removido para torná-lo um íon +1. (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

1.79 Prediga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes átomos (inclua os elétrons *d* mais externos): (a) N; (b) Ag; (c) Nb; (d) W.

1.80 Prediga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes átomos (inclua os elétrons *d* mais externos): (a) Bi; (b) Ba; (c) Mn; (d) Zn.

1.81 Quantos elétrons *desemparelhados* são preditos para a configuração do estado fundamental de cada um dos seguintes átomos: (a) Bi; (b) Si; (c) Ta; (d) Ni?

1.82 Quantos elétrons *desemparelhados* são preditos para a configuração do estado fundamental de cada um dos seguintes átomos: (a) Pb; (b) Ir; (c) Y; (d) Cd?

1.83 Os elementos Ga, Ge, As, Se e Br estão no mesmo período da Tabela Periódica. Escreva a configuração eletrônica esperada para os estados fundamentais desses elementos e prediga quantos elétrons desemparelhados, se algum, cada átomo tem.

1.84 Os elementos N, P, As, Sb e Bi estão no mesmo grupo da Tabela Periódica. Escreva a configuração eletrônica esperada para os estados fundamentais desses elementos e prediga quantos elétrons desemparelhados, se algum, cada átomo tem.

1.85 Dê a notação da configuração da camada de valência (incluindo os elétrons d mais externos) dos (a) metais alcalinos; (b) elementos do Grupo 15/V; (c) metais de transição do Grupo 5; (d) metais de "cunhagem" (Cu, Ag, Au).

1.86 Dê a notação da configuração da camada de valência (incluindo os elétrons d mais externos) dos (a) halogênios; (b) calcogênios (elementos do Grupo 16/VI); (c) metais de transição do Grupo 5; (d) elementos do Grupo 14/IV.

Periodicidade das propriedades atômicas

1.87 Coloque cada um dos seguintes conjuntos de elementos na ordem *decrescente* de energia de ionização. Explique sua escolha. (a) Enxofre, cloro, silício; (b) cobalto, titânio, crômio; (c) antimônio, bismuto, fósforo.

1.88 Coloque cada um dos seguintes conjuntos de elementos na ordem *decrescente* de raio atômico. Explique sua escolha. (a) Bromo, cloro, iodo; (b) gálio, selênio, arsênio; (c) cálcio, potássio, zinco; (d) bário, cálcio, estrôncio.

1.89 Coloque os seguintes íons na ordem *crescente* do raio iônico: S^{2-}, Cl^-, P^{3-}.

1.90 Qual dos íons de cada par tem o *maior* raio: (a) Ca^{2+}, Ba^{2+}; (b) As^{3-}, Se^{2-}; (c) Sn^{2+}, Sn^{4+}?

1.91 Qual dos íons de cada par tem a *menor* primeira energia de ionização: (a) Ca ou Mg; (b) Mg ou Na, Al ou Na?

1.92 Qual dos íons de cada par tem provavelmente a *menor segunda* energia de ionização: (a) Ca ou Mg; (b) Mg ou Na; (c) Al ou Na?

1.93 Coloque cada um dos seguintes conjuntos de elementos na ordem *decrescente* de energia de ionização. Explique sua escolha. (a) Selênio, oxigênio, telúrio; (b) ouro, tântalo, ósmio; (c) chumbo, bário, césio.

1.94 (a) Geralmente, a primeira energia de ionização de um *período* cresce da esquerda para a direita com o aumento do número atômico. Por quê? (b) Examine os dados dos elementos do bloco p dados na Figura 1.50. Anote qualquer exceção da regra dada em (a). Como você explica essas exceções?

1.95 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) oxigênio ou flúor; (b) nitrogênio ou carbono; (c) cloro ou bromo; (d) lítio ou sódio?

1.96 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) alumínio ou índio; (b) bismuto ou antimônio; (c) silício ou chumbo?

1.97 (a) O que é o efeito do par inerte? (b) Por que o efeito do par inerte só é observado nos elementos pesados?

1.98 Identifique, dentre os seguintes elementos, quais experimentam o efeito do par inerte e escreva as fórmulas dos íons que eles formam: (a) Sb; (b) As; (c) Tl; (d) Ba.

1.99 (a) O que é uma relação diagonal? (b) Qual é a sua origem? (c) Dê dois exemplos que ilustrem este conceito.

1.100 Use o Apêndice 2D para encontrar os valores dos raios atômicos do germânio e do antimônio, bem como os raios iônicos do Ge^{2+} e do Sb^{3+}. O que esses valores sugerem a respeito das propriedades químicas desses dois íons?

1.101 Quais dos seguintes pares de elementos têm uma relação diagonal: (a) Li e Mg; (b) Ga e Al; (c) F e S?

1.102 Quais dos seguintes pares de elementos *não* têm uma relação diagonal: (a) Be e Al; (b) As e Sn; (c) Ga e Sn?

1.103 Por que os metais do bloco *s* são mais reativos do que os do bloco p?

1.104 Quais dos seguintes elementos são metais de transição: (a) rádio; (b) radônio; (c) háfnio; (d) nióbio?

1.105 Identifique os seguintes elementos como metais, não metais ou metaloides. (a) chumbo; (b) enxofre; (c) zinco; (d) silício; (e) antimônio; (f) cádmio.

1.106 Identifique os seguintes elementos como metais, não metais ou metaloides: (a) alumínio; (b) carbono; (c) germânio; (d) arsênio; (e) selênio; (f) telúrio.

Exercícios integrados

1.107 A espectroscopia de fotoelétron (PES, veja a Seção 1.4 e o Quadro 3.3) pode ser usada para determinar as energias dos orbitais atômicos pela medida das energias necessárias para remover os elétrons dos orbitais. Os seguintes picos foram observados nos espectros PES de dois elementos. Identifique os elementos, escreva suas configurações eletrônicas e explique seu raciocínio. (a) 7,30 $MJ\cdot mol^{-1}$ e 0,52 $MJ\cdot mol^{-1}$; (b) 11,5 $MJ\cdot mol^{-1}$ e 0,90 $MJ\cdot mol^{-1}$

1.108 Os seguintes picos foram observados nos espectros PES de dois elementos (veja o Exercício 1.107). Identifique os elementos, escreva suas configurações eletrônicas e explique seu raciocínio. (a) 21 $MJ\cdot mol^{-1}$, 2,4 $MJ\cdot mol^{-1}$ e 0,40 $MJ\cdot mol^{-1}$; (b) 29 $MJ\cdot mol^{-1}$, 4,6 $MJ\cdot mol^{-1}$ e 1,10 $MJ\cdot mol^{-1}$.

1.109 A espectroscopia de infravermelho é uma importante ferramenta para o estudo das vibrações das moléculas. Da mesma forma que um átomo pode absorver um fóton de energia apropriada para mover um elétron de um estado eletrônico para outro, uma molécula pode absorver um fóton de radiação eletromagnética na região do infravermelho para ir de um nível de energia *vibracional* para outro. Na espectroscopia de infravermelho, é comum expressar a energia em termos de ν/c, cuja unidade é o cm^{-1} (leia *centímetros recíprocos*). (a) Se uma absorção ocorre no espectro infravermelho em 3.600 cm^{-1}, qual é frequência da radiação que corresponde a esta absorção? (b) Qual é a energia, em joules (J), desta absorção? (c) Quanta energia seria absorvida por 1,00 mol de moléculas que absorve em 3.600 cm^{-1}?

1.110 A *difração* da radiação eletromagnética por átomos e moléculas ocorre quando o comprimento de onda da radiação eletromagnética é da mesma ordem de grandeza da partícula que causa a difração – neste caso, átomos ou moléculas. (a) Usando $2{,}0 \times 10^2$ pm como o diâmetro de um átomo, determine que tipo(s) de radiação eletromagnética pode(m) dar origem à difração quando passa por uma amostra de átomos ou moléculas. Feixes de elétrons e nêutrons podem também ser usados em experimentos de difração devido a suas altas velocidades e à relação de de Broglie. Calcule a velocidade (b) de um elétron e (c) de um nêutron necessária para gerar comprimentos de onda comparáveis ao diâmetro de um átomo.

1.111 [illegible] para a direita na Tabela Periódica. A energia de ionização do oxigênio, entretanto, é menor do que a do nitrogênio e a do flúor. Explique essa anomalia.

1.112 [illegible] sua química é dominada pelo estado de oxidação +3. O tálio, porém, é encontrado mais comumente no estado de oxidação +1. Examine essa diferença, lançando o gráfico da [illegible] do grupo 13/III contra os números atômicos (veja o Apêndice 2D [illegible]

1.113 O físico alemão Lothar Meyer observou periodicidade [illegible] mente ao mesmo tempo em que Mendeleev estava trabalhando nas propriedades químicas. Algumas das observações de Meyer podem ser reproduzidas lançando em gráfico os volumes molares dos elementos sólidos contra os números atômicos. Cal[illegible] das densidades dos elementos dadas no Apêndice 2D e as seguintes densidades de sólidos ($g\cdot cm^{-3}$): nitrogênio, 0,88; flúor, 1,11; neônio, 1,21. Lance seus resultados em um gráfico em função do [illegible]

1.114 Na técnica espectroscópica conhecida como espectroscopia fotoeletrônica (PES), a radiação ultravioleta é dirigida para um átomo ou molécula. Elétrons são ejetados da camada de valência e suas energias cinéticas são medidas. Como a energia dos fótons [illegible] ejetado é medida, a energia de ionização, I, pode ser deduzida porque a energia total é conservada. (a) Mostre que a velocidade, v, do elétron ejetado e a frequência, ν, da radiação incidente estão relacionadas por

$$h\nu = I + \frac{1}{2}m_e v^2$$

(b) Use essa relação para calcular a energia de ionização de um átomo de rubídio, sabendo que a luz de comprimento de onda de 58,4 nm produz elétrons com velocidade de 2.450 $km\cdot s^{-1}$. Lembre-se de que 1 J = 1 $kg\cdot m^2\cdot s^{-2}$.

1.115 Nos elementos mais pesados da série de transição, especialmente lantanoides e actinoides, existem numerosas exceções no preenchimento regular previsto pelo princípio de construção. Explique por que mais exceções são observadas para esses elementos.

1.116 As Tabelas Periódicas modernas algumas vezes diferem nos elementos colocados imediatamente à direita do bário e do rádio. Em alguns casos, os elementos são o lantânio e o actínio; em outros, o lutécio e o laurêncio. Por quê? Justifique as duas opções.

1.117 As funções de onda que correspondem a estados de energia diferente da partícula em uma caixa são mutuamente "ortogonais", no sentido que, se as duas funções de onda são multiplicadas, uma pela outra, e, então, integradas sobre a dimensão da caixa, o resultado é zero. (a) Confirme que as funções de onda de $n = 1$ e $n = 2$ são ortogonais. (b) Demonstre, sem fazer cálculos, que todas as funções de onda com n ímpar são ortogonais a todas as funções com n par. *Sugestão:* Pense na área sob o produto de quaisquer dessas duas funções.

1.118 As funções de onda são "normalizadas" a 1. Isso significa que a probabilidade de encontrar um elétron no sistema é 1. Verifique essa afirmação para uma função de onda da partícula em uma caixa (Eq. 10).

1.119 A intensidade de uma transição entre os estados n e n' de uma partícula em uma caixa é proporcional ao quadrado da integral I, em que

$$\int_0^L \psi_n \psi_{n'} dx$$

(a) Será que pode ocorrer uma transição entre estados com números quânticos 3 e 1? (b) Considere a transição entre dois estados com números quânticos 2 e 1. A intensidade diminui ou aumenta quando a dimensão da caixa aumenta?

1.120 Millikan mediu a carga do elétron em *unidades eletrostáticas, esu*. Os dados que ele coletou incluíram as seguintes séries de cargas encontradas em gotas de óleo: $9{,}60 \times 10^{-10}$ esu, $1{,}92 \times 10^{-9}$ esu, $2{,}40 \times 10^{-9}$ esu, $2{,}88 \times 10^{-9}$ esu e $4{,}80 \times 10^{-9}$ esu. (a) A partir dessa série, encontre a carga provável do elétron em unidades eletrostáticas. (b) Prediga o número de elétrons em uma gota de óleo com carga $6{,}72 \times 10^{-9}$ esu.

1.121 Os orbitais atômicos podem ser combinados para formar orbitais moleculares. Nestes orbitais, existe uma probabilidade diferente de zero de encontrar um elétron em qualquer um dos átomos que formam o orbital molecular. Suponha um elétron que está confinado em um orbital molecular que se estende a dois átomos de carbono adjacentes. O elétron pode se mover livremente entre os dois átomos. A distância C-C é 139 pm. (a) Use o modelo da partícula em uma caixa unidimensional para calcular a energia necessária para promover um elétron do nível $n = 1$ ao nível $n = 2$, considerando que o comprimento da caixa é igual à distância entre os dois átomos de carbono. (b) A que comprimento de onda de radiação isso corresponde? (c) Repita o cálculo para uma

cadeia linear de 1000 átomos de carbono. (d) O que você pode concluir sobre a separação de energia entre os níveis quando o tamanho da cadeia de átomos aumenta?

1.122 A energia necessária para quebrar uma ligação C-C de uma molécula é 348 kJ·mol^{-1}. Será a luz visível capaz de quebrar essa ligação? Se sim, qual é a cor dessa luz? Se não, que tipo de radiação eletromagnética será adequado?

1.123 No crômio e no cobre ocorrem anomalias aparentes no preenchimento dos orbitais. Nesses elementos, um elétron que deveria ocupar um orbital 1s ocupa um orbital d. (a) Explique essas anomalias. (b) Anomalias semelhantes ocorrem em sete outros elementos. Use o Apêndice C para identificar esses elementos e diga para quais a explicação utilizada para racionalizar as configurações do crômio e do cobre são válidas. (c) Explique por que não existem elementos cujos elétrons preenchem orbitais $(n + 1)s$ em vez de orbitais np.

1.124 O elétron de um átomo de hidrogênio é excitado ao orbital 4d. Calcule a energia do fóton emitido se o elétron se movesse para cada um dos seguintes orbitais: (a) 1s; (b) 2p; (c) 2s; (d) 4s. (e) Suponha que o elétron mais externo de um átomo de potássio foi excitado a um orbital 4d e depois se moveu para cada um dos mesmos orbitais; e descreva qualitativamente as diferenças encontradas entre os espectros de emissão do potássio e do hidrogênio (não faça nenhum cálculo). Explique sua resposta.

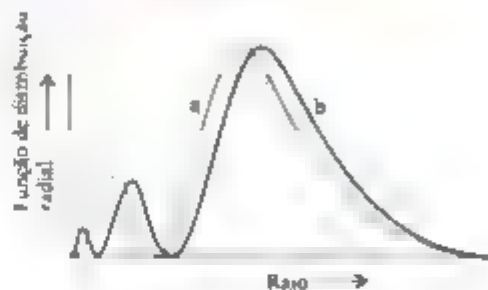
1.125 As seguintes propriedades são observadas em um elemento desconhecido. Identifique o elemento a partir de suas propriedades. (a) O átomo neutro tem dois elétrons desemparelhados. (b) Um dos elétrons de valência tem, no estado fundamental, $m_l = +1$. (c) O estado de oxidação mais comum é +4. (d) Se um elétron de um átomo de hidrogênio fosse excitado ao mesmo nível quântico principal, n, como o elétron de valência de um átomo desse elemento, e passasse ao nível quântico $n - 1$, o fóton emitido teria uma energia de $4{,}9 \times 10^{-19}$ J.

1.126 A afinidade eletrônica do túlio foi medida por espectroscopia eletrônica de fotosseparação ("fotodetachment") a *laser*. Nesta técnica, um feixe gasoso de ânions de um elemento é bombardeado com fótons de um *laser*. Os fótons emitem elétrons de alguns dos ânions e as energias dos elétrons emitidos são detectadas. Os fótons tinham comprimento de onda de 1064 nm e os elétrons emitidos, energia de 0,137 eV. Embora a análise seja mais complicada, podemos obter uma estimativa da afinidade eletrônica como a diferença de energia entre os fótons e os elétrons emitidos. Qual é a afinidade eletrônica do túlio em kJ·mol^{-1}?

1.127 O frâncio é tido como o mais reativo dos metais alcalinos. Como ele é radiativo e disponível em quantidades muito pequenas, seu estudo é muito difícil. Entretanto, podemos prever suas propriedades com base em sua localização no Grupo 1 da Tabela Periódica. Estime as seguintes propriedades do frâncio: (a) raio atômico; (b) raio iônico do cátion +1; (c) energia de ionização.

1.128 Abaixo, está representada a reação entre um átomo de magnésio e um átomo de hidrogênio. Identifique cada elemento e íons formados e explique seu raciocínio.

1.129 Abaixo, está representada a reação entre um átomo de sódio e um átomo de cloro. Identifique cada elemento e íons formados e explique seu raciocínio.

1.130 Este gráfico mostra a função de distribuição radial dos orbitais 3s e 3p do átomo de hidrogênio. Identifique as curvas e explique como tomou a decisão.

Ligações com a química

1.131 Os métodos da química verde, que usam reagentes não tóxicos, estão substituindo o cloro elementar no tratamento da polpa de papel. O cloro causa problemas porque é um oxidante muito forte que reage com compostos orgânicos para formar subprodutos tóxicos como furano e dioxinas.

(a) Escreva a configuração eletrônica de um átomo de cloro no estado fundamental. Quantos elétrons desemparelhados ocorrem no átomo? Escreva a configuração eletrônica esperada para o íon cloreto. A configuração eletrônica do íon cloreto é idêntica ao átomo neutro de que outro elemento?

(b) Quando um átomo de cloro é excitado por calor ou luz, um de seus elétrons de valência é promovido a um nível mais alto de energia. Prediga a configuração eletrônica mais provável do estado excitado de energia mais baixa do átomo de cloro.

(c) Estime o comprimento de onda (em nm) da energia que deve ser absorvida para que o elétron atinja o estado excitado da parte (b). Para isso, use a Eq. 20 e tome a carga nuclear efetiva da Fig. 1.45.

(d) Qual é o valor da energia necessária na parte (c) em quilojoules por mol e em elétron-volts?

(e) A proporção de ^{37}Cl em uma amostra típica é 75,77%, o resto sendo ^{35}Cl. Qual seria a massa molar de uma amostra de átomos de cloro se a proporção de ^{37}Cl fosse reduzida à metade? A massa de um átomo de ^{35}Cl é $5{,}807 \times 10^{-23}$ g e a do átomo de ^{37}Cl é $6{,}139 \times 10^{-23}$ g.

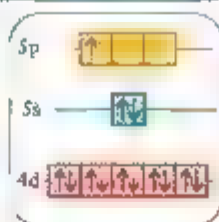
(f) Quais são os números de oxidação do cloro nos alvejantes ClO_2 e NaClO?

(g) Quais são os números de oxidação do cloro nos agentes de oxidação $KClO_3$ e $NaClO_4$?

(h) Escreva os nomes dos compostos das partes (f) e (g).

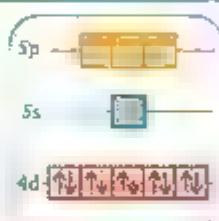
RESOLVA

Determine a configuração do átomo neutro.

O índio está no Grupo 13/III, Período 5. Sua configuração de estado fundamental é, portanto, $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$.

(a) Remova o elétron mais externo.

In^+ é $[Kr]4d^{10}5s^2$

(b) Remova os próximos dois elétrons.

In^{3+} é $[Kr]4d^{10}$

Avalie Como esperado, a partir da localização do elemento na Tabela Periódica, as duas conformações têm a forma [caroço]s^2 (como em $[Kr]4d^{10}5s^2$) e [caroço] (como em $[Kr]4d^{10}$).

Teste 2.1A Escreva as configurações eletrônicas (a) do íon cobre(I) e (b) do íon cobre(II).

[*Resposta:* (a) $[Ar]3d^{10}$, (b) $[Ar]3d^9$]

Teste 2.1B Escreva as configurações eletrônicas (a) do íon manganês(II) e (b) do íon chumbo(IV).

FIGURA 2.3 Quando átomos de não metais adquirem elétrons para formar ânions, eles o fazem até que seja atingida a configuração eletrônica do gás nobre seguinte.

Os não metais raramente perdem elétrons em reações químicas porque suas energias de ionização são muito altas. Eles podem, porém, adquirir elétrons suficientes para completar sua camada de valência e formar o octeto correspondente à configuração do gás nobre posterior ($1s^2$ no caso do íon hidreto, H^-) (Fig. 2.3). Eles não ganham mais elétrons porque isso envolveria a acomodação de elétrons em uma camada de energia mais alta. Para formar íons monoatômicos, adicionamos elétrons suficientes para completar a camada de valência. O nitrogênio, por exemplo, tem cinco elétrons de valência (1); logo, mais três elétrons são necessários para atingir a configuração de um gás nobre, o neônio. Assim, o íon nitreto será N^{3-} (2). Observe que em cada caso o íon tem a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo.

As fórmulas de alguns ânions comuns estão na Fig. C.7.

Teste 2.2A Prediga a fórmula química e a configuração eletrônica do íon fosfeto.

[*Resposta:* P^{3-}, $[Ne]3s^23p^6$]

Teste 2.2B Prediga a fórmula química e a configuração eletrônica do íon iodeto.

Para predizer a configuração eletrônica de um cátion monoatômico, remova os elétrons mais externos, na ordem np, ns e (n − 1)d. No caso de um ânion monoatômico, adicione elétrons até atingir a configuração do próximo gás nobre. A transferência de elétrons resulta na formação de um octeto (ou dupleto) de elétrons na camada de valência de cada átomo: os metais adquirem um octeto (ou dupleto) pela perda de elétrons, e os não metais pelo ganho de elétrons.

2.2 Símbolos de Lewis

Muitas de nossas ideias sobre a ligação química foram propostas por G.N. Lewis nos primeiros anos do século XX. Lewis inventou uma forma simples de mostrar os elétrons de valência quando os átomos formam ligações iônicas. Ele representou cada elétron de valência como um ponto e arranjou-os em torno do símbolo do elemento. Um ponto representa um único elétron em um orbital e um par de pontos representa dois elétrons emparelhados partilhando o orbital. Alguns exemplos dos **símbolos de Lewis** para os átomos são

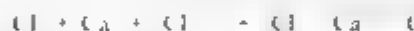
H·   He   N   O   Cl·   K·   Mg

O símbolo de Lewis para o nitrogênio, por exemplo, representa a configuração dos elétrons de valência 2s 2p, 2p, 2p (veja 1), com dois elétrons emparelhados no orbital 2s e três elétrons desemparelhados nos diferentes orbitais 2p. O símbolo de Lewis é um resumo visual da configuração dos elétrons de valência de um átomo que permite acompanhar os elétrons quando um íon se forma.

Para deduzir a fórmula de um composto iônico usando os símbolos de Lewis:

- Representamos o cátion pela remoção de pontos do símbolo do átomo do metal.
- Representamos o ânion transferindo esses pontos para o símbolo de Lewis do átomo do não metal, de modo a completar sua camada de valência.
- Talvez seja necessário ajustar o número de íons de cada tipo para poder acomodar todos os pontos removidos do símbolo do átomo do metal nos símbolos dos átomos do não metal.
- Por fim, escrevemos a carga de cada íon como um sobrescrito, na forma comum, usando colchetes para indicar que a carga dada é a carga total do íon.

Um exemplo simples é a fórmula do cloreto de cálcio. O átomo de cálcio perde seus dois elétrons de valência ao formar o íon Ca; como cada átomo de cloro tem uma vacância, dois são necessários para acomodar os elétrons perdidos.

$$Cl + Ca + Cl \longrightarrow Cl\ Ca\ Cl$$

A razão de dois íons cloreto por cada íon cálcio resulta na fórmula CaCl. Note, porém, que essa é uma fórmula empírica (Seção E). Não existem moléculas de CaCl. Os cristais de $CaCl_2$ contêm números enormes desses íons em um arranjo tridimensional.

As fórmulas dos compostos formados por íons monoatômicos dos elementos dos grupos principais podem ser preditas supondo que os cátions perdem todos os seus elétrons de valência e que os ânions incorporam todos esses elétrons em sua camada de valência, de modo que cada íon passa a ter um octeto de elétrons ou um dupleto, no caso de H, Li e Be.

2.3 Formação das ligações iônicas

Para entender por que um cristal de cloreto de sódio, um composto iônico, tem energia menor do que átomos de sódio e cloro muito separados, podemos imaginar a formação do sólido em três etapas: os átomos de sódio liberam elétrons, esses elétrons se ligam aos átomos de cloro, e os íons resultantes agrupam-se como um cristal. Os químicos, com frequência, analisam processos complexos desdobrando-os em etapas mais simples, que podem ser hipotéticas, como neste caso.

O sódio está no Grupo 1 da Tabela Periódica e espera-se que ele forme um íon +1. Entretanto, o elétron de valência é fortemente atraído pela carga nuclear efetiva – que não o deixa se desprender. A energia de ionização experimental do sódio é 494 kJ·mol (veja a Fig. 1.51), logo, é preciso fornecer essa quantidade de energia para formar os cátions.

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-(g) \qquad \text{energia necessária} = 494\ kJ\cdot mol^{-1}$$

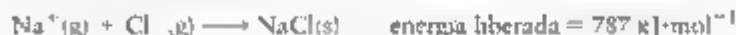
A afinidade eletrônica dos átomos de cloro é +349 kJ·mol^{-1} (veja a Fig. 1.54). Logo, sabemos que 349 kJ·mol^{-1} de energia são *liberados* quando elétrons se ligam aos átomos de cloro para formar os ânions:

$$Cl(g) + e^{-}(g) \longrightarrow Cl^{-}(g) \qquad \text{energia liberada} = 349\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Uma afinidade eletrônica positiva significa que energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo neutro ou a um íon na fase gás (Seção 1.18).

Neste ponto, o balanço da mudança de energia (energia requerida − energia liberada) é $(494 - 349)$ kJ·mol^{-1} = +145 kJ·mol^{-1}, um *aumento* de energia. Um gás de íons Na^{+} e Cl^{-} muito separados tem energia mais alta do que um gás de átomos de Na e Cl neutros.

Vejamos, porém, o que acontece quando os íons Na^{+} e Cl^{-} do gás se juntam para formar um sólido cristalino. A atração mútua libera uma grande quantidade de energia. Experimentalmente, obtém-se

$$Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \text{energia liberada} = 787\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Assim, a mudança líquida de energia no processo global

$$Na(g) + Cl^{-}(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

é $145 - 787$ kJ·mol^{-1} = −642 kJ·mol^{-1} (Fig. 2.4), um enorme *decréscimo* de energia. Concluímos que um sólido composto de íons Na^{+} e Cl^{-} tem energia mais baixa do que uma coleção de átomos de Na e Cl muito separados.

Podemos agora começar a entender a formação das ligações iônicas e a predizer quando esperá-la. Ocorre abaixamento de energia se a atração entre os íons é maior do que a energia necessária para fazê-los. A principal contribuição energética é normalmente a energia de ionização do elemento que fornece o cátion. Embora uma parte dessa energia possa ser recuperada pela afinidade eletrônica do não metal quando o ânion se forma, em alguns casos também é necessária energia para formar o ânion. Vimos, por exemplo, na Seção 1.17, que a formação de um íon O^{2-} a partir de um átomo de O requer 703 kJ·mol^{-1}, aumentando, assim, a energia que tem de ser recuperada pelas interações entre íons. Normalmente, *somente os elementos metálicos têm energias de ionização suficientemente baixas para que a formação dos cátions monoatômicos possa ser energeticamente favorável.*

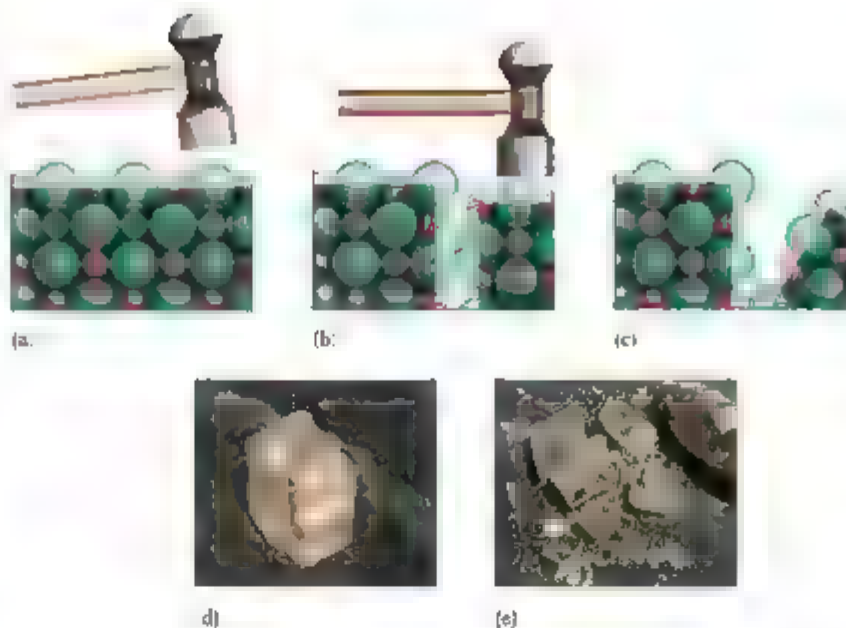
A energia necessária para a formação de ligações iônicas é fornecida, em sua maior parte, pela atração entre íons de cargas opostas.

FIGURA 2.4 Energia considerável é necessária para produzir cátions e ânions a partir de átomos neutros: a energia de ionização dos átomos de metal, que deve ser fornecida é parcialmente recuperada pela afinidade eletrônica dos átomos de não metais. O abaixamento de energia global que leva à formação do sólido iônico deve-se à forte atração entre os cátions e ânions que ocorre no estado sólido. Veremos no Capítulo 7 como levar em consideração a reação química entre Na(s) e Cl_2(g). Esta ilustração refere-se às energias de Na(g) e Cl(g) em relação à energia de NaCl(s).

2.4 Interações entre íons

Vimos que uma contribuição fundamental para a formação das ligações iônicas é a energia da interação entre íons em um sólido, que deve ser suficiente para superar a energia necessária para fabricar os íons. Entretanto, um ponto muito importante a considerar é que um sólido iônico não é mantido por ligações entre pares específicos de íons: *todos* os cátions interagem em maior ou menor grau com todos os ânions, *todos* os cátions repelem uns aos outros e *todos* os ânions repelem uns aos outros. Uma ligação iônica é uma característica "global" do cristal como um todo, ou seja, o abaixamento da energia do cristal como um todo. A expressão deste conceito quantitativamente nos mostra o que determina a energia da **rede cristalina** do sólido, isto é, a diferença entre a energia dos íons empacotados de um sólido e os íons muito afastados de um gás. Uma energia de rede cristalina muito elevada significa que os íons interagem fortemente uns com os outros para formar um sólido fortemente ligado.

As interações eletrostáticas fortes entre íons carregados explicam as propriedades típicas dos sólidos iônicos, como os altos pontos de fusão e a fragilidade. Temperaturas elevadas são necessárias para que os íons possam mover-se uns em relação aos outros para formar um líquido. Os sólidos iônicos são frágeis porque as atrações e repulsões são fortes. Não podemos empurrar um bloco de íons que está em uma região do cristal através dos íons de uma região vizinha: quando batemos em um sólido iônico, íons de mesma carga entram em contato e se repelem. As repulsões resultantes fazem com que ele se despedace em fragmentos (Fig. 2.5).

FIGURA 2.5 Esta sequência de imagens mostra por que os sólidos iônicos são frágeis. (a) O sólido original é um arranjo ordenado de cátions e ânions. (b) Um golpe de martelo pode empurrar os íons para posições em que os cátions se aproximam de outros cátions e os ânions, de outros ânions. A proximidade de cargas de mesmo nome provoca fortes forças repulsivas (mostradas pelas setas duplas). (c) Como resultado dessas forças repulsivas, o sólido se fragmenta. (d) As faces lisas desta amostra de calcita são feitas pelo arranjo regular de íons cálcio e carbonato. (e) O golpe de um martelo fragmentou o cristal, deixando superfícies chatas e regulares formadas por planos de íons. Compare esta imagem com o resultado de golpear um cristal metálico (Fig. 6.2).

Nosso ponto de partida para entender a interação entre íons em um sólido é a expressão da energia potencial de Coulomb entre dois íons isolados (Seção B):

$$E_{P,12} = \frac{(z_1 e) \times (z_2 e)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \qquad (1)^*$$

Nesta expressão, e é a carga elementar, isto é, o valor absoluto da carga de um elétron, z_1 e z_2 são o número de cargas sobre os dois íons (positivo para o cátion e negativo para o ânion), r_{12} é a distância entre os centros dos íons, e ε_0 ("épsilon zero") é a permissividade do vácuo (veja no final do livro o valor dessa constante fundamental).

Uma nota em boa prática O número de carga, z, é positivo para os cátions e negativo para os ânions e a carga de um íon é ze. Os químicos, porém, sempre se referem a z como carga e falam de carga +1, −1, etc.

Cada íon de um sólido sofre a atração dos demais íons de carga oposta e a repulsão dos demais íons de mesma carga. A energia potencial total é a soma de todas essas contribuições. Cada cátion é rodeado por ânions e existe uma grande contribuição negativa (que abaixa a energia) proveniente da atração de cargas opostas. Além desses vizinhos imediatos, existem cátions que contribuem como termos positivos (que aumentam a energia) para a energia potencial total do cátion central. Existe, também, uma contribuição negativa dos ânions que estão além desses cátions, uma contribuição positiva dos cátions além deles, e assim por diante, até a superfície do sólido. Essas repulsões e atrações ficam progressivamente mais fracas à medida que a distância até o íon central aumenta, mas como os vizinhos próximos de um íon dão origem a uma atração forte, o balanço total dessas contribuições é uma diminuição de energia. Podemos, agora, calcular o quanto a energia é diminuída pelo uso da expressão da energia potencial de Coulomb da Eq. 1.

FIGURA 2.6 Arranjo usado para calcular a energia potencial de um íon em uma linha de cátions (esferas vermelhas) e ânions (esferas verdes) alternados. Nós nos concentramos em um íon "central" (indicado pela linha pontilhada vertical).

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular a energia potencial eletrostática de um sólido iônico, começamos com um modelo simples: uma linha única de cátions e ânions alternados com espaçamento regular e uniforme, cujos centros estão separados pela distância d, a soma dos raios iônicos (Fig. 2.6). Se as cargas dos íons têm o mesmo valor absoluto (+1 e −1, ou +2 e −2, por exemplo), então, $z_1 = +z$,

$z_2 = -z_1$ e $z_1z_2 = -z^2$. A energia potencial do íon central é calculada somando-se todos os termos da energia potencial de Coulomb, com os termos negativos representando a atração entre os íons de cargas opostas e os positivos representando a repulsão dos íons de mesma carga. Para a interação entre os íons em linha à direita do íon central, a energia potencial total do íon central é

$$E_P = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \times \left(-\frac{z^2}{d} + \frac{z^2}{2d} - \frac{z^2}{3d} + \cdots\right)$$

$$= -\frac{z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots\right) = -\frac{z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \times \ln 2$$

Na última etapa, usamos a relação $1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots = \ln 2$. Por fim, multiplicamos E_P por 2 para obter a energia total resultante das interações de ambos os lados do íon e, a seguir, pela constante de Avogadro, N_A, para obter a expressão da energia da rede por mol de íons. Neste ponto, sabemos que a energia potencial total por mol de íons de um tipo (cátions, por exemplo) é:

$$E_P(\text{cátions}) = -2\ln 2 \times \frac{N_Az^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

A mesma expressão se aplica à energia por mol dos ânions presentes:

$$E_P(\text{ânions}) = -2\ln 2 \times \frac{N_Az^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

Entretanto, não podemos simplesmente adicionar as duas expressões para obter a energia potencial total, porque, ao fazer isso, estaríamos contando cada interação (Jack com Jill, Jill com Jack) duas vezes. Assim, a energia total por mol de pares de íons é a metade da soma, isto é

$$E_P = \frac{1}{2}\{E_P(\text{cátions}) + E_P(\text{ânions})\} = -2\ln 2 \times \frac{N_Az^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

com $d = r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}$ sendo a distância entre os centros de íons vizinhos.

Vimos que a energia potencial molar do cristal em uma dimensão na qual os cátions e ânions se alternam em uma linha tem a forma

$$E_P = -A \times \frac{N_Az^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \qquad (2)$$

em que $A = 2 \ln 2$ (ou 1,386), para este sistema modelo.

> *O que esta equação nos diz?* Como a energia potencial é negativa, ocorre um abaixamento líquido da energia, o que significa que a atração entre cargas opostas supera a repulsão entre cargas de mesmo nome. A energia potencial é fortemente negativa quando os íons têm carga elevada (grandes valores de z) e a separação entre eles é pequena (pequenos valores de d), o que acontece quando os íons são pequenos.

O cálculo que leva à Eq. 2 pode ser estendido a um arranjo tridimensional mais realístico de íons com cargas diferentes. O resultado tem a mesma forma, porém, valores diferentes de A e $|z_1z_2|$ (isto é, o valor absoluto de z_1z_2, seu valor sem o sinal negativo) no lugar de z^2. O fator A é uma constante numérica chamada **constante de Madelung**, cujo valor depende do arranjo dos íons (Tabela 2.2). Em todos os casos, o abaixamento de energia que ocorre quando um sólido iônico se forma é maior para íons pequenos com cargas elevadas. Assim, por exemplo, existe uma forte interação entre os íons Mg^{2+} e O^{2-} no óxido de magnésio, MgO, porque os íons têm carga elevada e raios pequenos. Essa forte interação é uma das razões pelas quais o óxido de magnésio resiste a temperaturas muito altas e pode ser usado no revestimento de fornos. É um exemplo de material "refratário", uma substância que pode resistir a altas temperaturas.

TABELA 2.2 Constantes de Madelung

Tipo de estrutura*	A
cloreto de césio	1,763
fluorita	2,519
cloreto de sódio	1,748
rutilo	2,408

*Para informações sobre essas estruturas, veja o Capítulo 5.

EXEMPLO 2.2 Estimativa das energias de rede cristalina relativas de sólidos

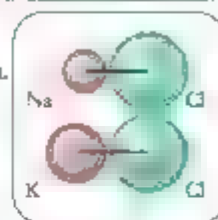
Os sólidos iônicos NaCl e KCl têm o mesmo tipo de estrutura cristalina. Em qual dos dois sólidos os íons estão presos mais fortemente uns aos outros por interações de Coulomb?

Antecipe Como o sódio está acima do potássio no mesmo grupo, podemos antecipar que o raio iônico do sódio é menor do que o do potássio e que, portanto, NaCl está mais fortemente ligado do que KCl.

PLANEJE Compare os raios dos íons (Fig. 1.48), porque eles determinam a separação d.

RESOLVA

Comparando os raios:

O raio de Na^+ é 102 pm e o de K^+, 138 pm. O raio de Cl^- é 181 pm.

Avalie Como antecipamos, os íons de NaCl devem estar ligados mais fortemente do que os íons de KCl porque o íon Na^+ tem um raio menor do que o íon K^+. Logo, d é menor em NaCl do que em KCl.

Teste 2.3A Os sólidos iônicos CaO e KCl cristalizam no mesmo tipo de estrutura. Em que composto as interações entre os íons são mais fortes?

[***Resposta:*** CaO, maiores cargas e menores raios.]

Teste 2.3B Os sólidos iônicos KBr e KCl cristalizam no mesmo tipo de estrutura. Em que composto as interações entre os íons são mais fortes?

A energia potencial da Eq. 2 fica mais negativa quando a separação, d, diminui. O conjunto de íons não converge para um ponto porque a repulsão entre vizinhos começa a ficar importante quando eles entram em contato, e a energia cresce rapidamente a partir daí. Para levar em conta os efeitos de repulsão entre vizinhos muito próximos em um sólido iônico, costuma-se supor que as interações repulsivas aumentam exponencialmente quando a separação diminui e, portanto, tem a forma

$$E_P^* \propto e^{-d/d^*}$$

em que d^* é uma constante (comumente tomada como 34,5 pm). A energia potencial total é a soma de E_P e E_P^* e passa por um mínimo quando a separação diminui e depois aumenta fortemente (Fig. 2.7). A energia no mínimo é dada pela **equação de Born-Meyer** (que não derivaremos aqui):

$$E_{P,\min} = -A \times \frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{d^*}{d}\right) \qquad (3)^*$$

O que esta equação nos diz? Como antes, o valor negativo dessa energia potencial nos diz que os íons têm energia potencial mais negativa quando estão na forma de um sólido do que quando estão muito separados na forma de um gás. A maior estabilização é esperada quando os íons têm carga muito elevada ($|z_1 z_2|$ é grande) e são pequenos (isto é, d é pequeno, porém não é menor do que d^*).

FIGURA 2.7 Energia potencial de um sólido iônico, tomando em consideração a interação coulômbica entre os íons e o aumento exponencial da repulsão quando eles entram em contato. O mínimo da energia potencial é dado pela equação de Born-Meyer, Eq. 3.

Podemos, agora, entender por que a natureza adotou um sólido iônico, o fosfato de cálcio, para nosso esqueleto: os pequenos íons Ca^{2+}, com carga dupla, e íons PO_4^{3-}, com carga tripla, se atraem muito fortemente e se agrupam firmemente para formar um sólido rígido e insolúvel (Fig. 2.8).

Os sólidos iônicos têm, geralmente, altos pontos de fusão e de ebulição e são quebradiços. A interação coulômbica entre os íons em um sólido é grande quando os íons são pequenos e têm carga elevada.

FIGURA 2.8 Micrografia de um osso, que deve sua rigidez ao fosfato de cálcio. A expansão mostra parte da estrutura cristalina do fosfato de cálcio. Os íons fosfato são poliatômicos; porém, como se vê no detalhe, eles são aproximadamente esféricos e se acomodam na estrutura cristalina como se fossem íons monoatômicos de carga −3.

LIGAÇÕES COVALENTES

Como os não metais não formam cátions monoatômicos, a natureza das ligações entre átomos de não metais desconcertou os cientistas até 1916, quando Lewis encontrou uma explicação. Com intuição brilhante, e antes do desenvolvimento da mecânica quântica ou do conceito de orbitais, Lewis propôs que uma **ligação covalente** consiste em um par de elétrons compartilhados por dois átomos (3). O restante deste capítulo e o próximo desenvolverão a visão de Lewis da ligação covalente. Neste capítulo, examinaremos os tipos, números e propriedades das ligações que podem ser formadas pelo partilhamento de pares de elétrons. No Capítulo 3, voltaremos ao conceito de Lewis para ver como entendê-lo em termos de orbitais.

3 Par de elétrons compartilhado

2.5 Estruturas de Lewis

Quando uma ligação iônica se forma, um átomo perde elétrons e outro os recebe até que ambos os átomos atinjam a configuração de um gás nobre. A mesma idéia pode ser estendida às ligações covalentes. Entretanto, quando uma ligação covalente se forma, os átomos *compartilham* elétrons até atingir a configuração de um gás nobre. Lewis chamou esse princípio de **regra do octeto**:

> ***Na formação de uma ligação covalente, os átomos tendem a completar seus octetos pelo compartilhamento de pares de elétrons.***

O nitrogênio (N), por exemplo, tem cinco elétrons de valência e utiliza mais três para completar o octeto. O cloro (Cl) tem sete elétrons de valência e usa mais um para completar o octeto. O argônio (Ar) já tem um octeto completo e não compartilha elétrons. O hidrogênio (H) utiliza mais um elétron para chegar ao dupleto do hélio. Como o hidrogênio completa o dupleto pelo compartilhamento de um par de elétrons, dizemos que ele tem "valência igual a 1" em todos os seus compostos. Em geral, a **valência** de um átomo é igual ao número de ligações que ele pode formar.

Podemos usar os símbolos de Lewis, que vimos na Seção 2.2, para descrever ligações covalentes com uma linha (—) para representar o par de elétrons compartilhado. Assim, a molécula de hidrogênio, formada por dois átomos de hidrogênio que compartilham um par de elétrons, é representada pelo símbolo H—H. Um átomo de flúor tem sete elétrons de valência e utiliza mais um para completar o octeto. Isso pode acontecer pelo compartilhamento de um elétron fornecido por outro átomo, como, por exemplo, outro átomo de flúor.

$$F + F \longrightarrow F\,F, \quad \text{ou} \quad F{-}F$$

Os círculos foram desenhados em torno de cada átomo de F para mostrar que cada um chega ao octeto pelo compartilhamento de um par. A valência do flúor é, então, igual a um, a mesma do hidrogênio.

Além do par de elétrons compartilhados, a molécula de flúor possui **pares isolados** de elétrons, isto é, pares de elétrons de valência que não participam diretamente das ligações.

Os pares isolados de cada átomo de F repelem os pares isolados do outro átomo de F, e essa repulsão é quase suficiente para compensar a atração favorável do par ligante que mantém a molécula de F_2 unida. Essa repulsão é uma das razões da alta reatividade do gás flúor: a ligação entre os átomos das moléculas de F_2 são muito fracas. Dentre as moléculas diatômicas comuns, somente o H_2 não tem pares isolados.

Às vezes é necessário escrever uma estrutura de Lewis ao final de uma frase; cuidado para não confundir os pontos do elétron com o ponto final e o dois pontos.

A **estrutura de Lewis** de uma molécula representa os átomos por seus símbolos químicos, as ligações covalentes por linhas e os pares isolados por pares de pontos. Assim, a estrutura de Lewis do HF é H—F:. Veremos que as estruturas de Lewis ajudam muito no entendimento das propriedades das moléculas, incluindo suas formas e suas possíveis reações.

Teste 2.4A Escreva a estrutura de Lewis do composto "inter-halogênio" monofluoreto de cloro, ClF, e determine quantos pares isolados cada átomo tem no composto.

[*Resposta:* :Cl—F:; três pares em cada átomo]

Teste 2.4B Escreva a estrutura de Lewis do composto HBr e determine quantos pares isolados cada átomo tem no composto.

Os átomos de não metais compartilham elétrons até que cada um deles complete o octeto (ou dupleto). Uma estrutura de Lewis mostra o arranjo dos elétrons como linhas (pares ligados) e pontos (pares isolados).

2.6 Estruturas de Lewis de espécies poliatômicas

Cada átomo em uma molécula poliatômica completa seu octeto (ou dupleto, no caso do hidrogênio) pelo compartilhamento de pares de elétrons com seus vizinhos mais próximos. Cada par compartilhado corresponde a uma ligação covalente e é representado por uma linha entre os dois átomos. A estrutura de Lewis não retrata a forma da molécula: ela simplesmente indica que átomos se ligam e quais têm pares isolados.

Vamos escrever a estrutura de Lewis da molécula orgânica mais simples, o hidrocarboneto metano, CH_4. Comecemos por contar os elétrons de valência disponíveis de todos os átomos na molécula. No caso do metano, os símbolos de Lewis dos átomos são

$$\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot \qquad H\cdot \qquad H\cdot \qquad H\cdot \qquad H\cdot$$

(4) Metano, CH_4

logo, existem oito elétrons de valência. O próximo passo é arranjar os pontos, representando os elétrons de forma a que o átomo de C tenha um octeto e cada átomo de H, um dupleto. Desenhamos esse arranjo à esquerda, em (4). A estrutura de Lewis do metano está à direita, em (4). Como o carbono forma quatro ligações com outros átomos, dizemos que o carbono é *tetravalente*, isto é, tem valência 4. Enfatizamos, novamente, que a estrutura de Lewis não mostra a forma da molécula, somente o padrão das ligações, sua "conectividade". No Capítulo 3, veremos que o arranjo tridimensional da molécula de metano corresponde a um tetraedro regular.

O procedimento geral para a construção da estrutura de Lewis de qualquer molécula ou íon está explicado na Caixa de Ferramentas 2.1 no fim desta seção, mas as informações a seguir são essenciais para a aplicação daquelas regras.

Um par de elétrons emparelhado é chamado de **ligação simples**. Dois pares de elétrons compartilhados por dois átomos formam uma **ligação dupla**. Três pares de elétrons compartilhados formam uma **ligação tripla**. Uma ligação dupla, como C::O, é escrita como C═O em uma estrutura de Lewis. De modo semelhante, uma ligação tripla, como C:::C, é escrita C≡C. As ligações duplas e triplas são coletivamente chamadas de **ligações múltiplas**. A **ordem de ligação** é o número de ligações que une um par específico de átomos. Logo, a ordem de ligação em H_2 é 1; no grupo C═O é 2; e em C≡C, como no etino, C_2H_2, é 3.

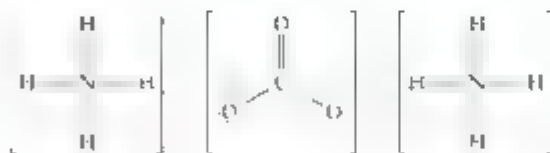
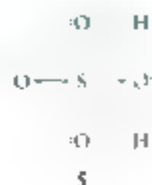
Para escrever uma estrutura de Lewis, é necessário saber que átomos estão ligados entre si na molécula. Um átomo "terminal" liga-se a somente um átomo. Os H do metano são um exemplo. Exceto no caso dos compostos estranhos chamados de boranos (Seção 15.11), um átomo de H é sempre um átomo terminal. Um átomo "central" é um átomo que se liga a pelo menos dois outros. Dois exemplos de átomos centrais são o átomo de O da molécula da água, H_2O, e o átomo de C do metano, CH_4. A estrutura geral da molécula e a identidade do átomo central quase sempre são conhecidas de antemão (é fácil, por exem-

plo, lembrar os arranjos de átomos em CH_4, NH_3 e H_2O), mas, se houver dúvida, uma boa regra é *escolher como átomo central o elemento com a mais baixa energia de ionização*. Este procedimento frequentemente conduz ao mínimo de energia, porque um átomo central compartilha mais elétrons do que um átomo terminal. Os átomos com maiores energias de ionização são mais relutantes em compartilhar e mais propensos a manter seus elétrons como pares isolados.

Quando examinarmos, na Seção 2.12, o conceito de eletronegatividade, veremos que outra forma de expressar esta regra é dizer que o átomo central é geralmente o elemento que tem a menor eletronegatividade.

Uma outra boa regra para predizer a estrutura de uma molécula é *arranjar os átomos simetricamente em torno do átomo central*. Por exemplo, SO_2 é OSO, não SOO. Uma exceção comum a essa regra é o monóxido de dinitrogênio, N_2O (óxido nitroso), que tem o arranjo assimétrico NNO. Outra pista é que, em fórmulas químicas simples, o átomo central é frequentemente escrito primeiro, seguindo-se os átomos a ele ligados. Por exemplo, no composto cuja fórmula química é OF_2, o arranjo dos átomos é FOF e não OFF, e, no SF_6, o átomo S está rodeado por seis átomos de F. Os ácidos são exceção a esta regra porque os átomos de H são escritos na frente, como em H_2S, que tem o arranjo HSH. Se o composto é um oxoácido, os átomos de hidrogênio ácidos ligam-se aos átomos de oxigênio, que, por sua vez, ligam-se ao átomo central. Assim, o ácido sulfúrico, H_2SO_4, tem a estrutura $(HO)_2SO_2$ (5), e o ácido hipocloroso, de fórmula HClO, tem a estrutura HOCl.

5

Por fim, usaremos o mesmo procedimento geral para determinar a estrutura de Lewis de íons poliatômicos, exceto que adicionamos ou retiramos elétrons para levar em conta a carga do íon. Começamos por contar os elétrons disponíveis para as ligações e os pares isolados; depois, arranjamos os átomos na ordem apropriada e, então, escrevemos a estrutura de Lewis. No caso dos oxoânions, normalmente (exceto para H) o átomo escrito primeiro na fórmula química é o átomo central. Em CO_3^{2-}, por exemplo, o átomo de C está rodeado por três átomos de O. Cada átomo contribui com um número de pontos (elétrons) igual ao número de elétrons de sua camada de valência, mas é preciso ajustar o número total de pontos para representar a carga total. No caso de um cátion, subtraímos um ponto para cada carga positiva. No caso de um ânion, adicionamos um ponto para cada carga negativa. O cátion e o ânion têm de ser tratados separadamente porque eles são íons separados e não se ligam por pares compartilhados. A estrutura de Lewis do carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$, por exemplo, é escrita como três íons entre colchetes (6).

6

CAIXA DE FERRAMENTAS 2.1 Como escrever as estruturas de Lewis de espécies poliatômicas

BASE CONCEITUAL

Procuramos maneiras de usar todos os elétrons de valência para completar os octetos (ou dupletos).

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Conte o número de elétrons de valência em cada átomo. No caso de íons, ajuste o número de elétrons para levar em conta a carga. Divida o número total de elétrons da molécula por 2 para obter o número de pares de elétrons.

Etapa 2 Escreva os arranjos mais prováveis dos átomos usando padrões comuns e as indicações dadas no texto.

Etapa 3 Coloque um par de elétrons entre cada par de átomos ligados.

Etapa 4 Complete o octeto (ou dupleto, no caso de H) de cada átomo colocando os pares de elétrons remanescentes em torno dos átomos. Se não existirem pares de elétrons suficientes, forme ligações múltiplas.

Etapa 5 Represente cada par de elétrons ligados por uma linha.

Para conferir a validade de uma estrutura de Lewis, observe se cada átomo tem um octeto ou um dupleto. Como veremos na Seção 2.10, uma exceção comum dessa regra ocorre quando o átomo central é de um elemento do Período 3 ou superior. Um átomo desse tipo pode acomodar mais de oito elétrons em sua camada de valência. Consequentemente, a estrutura de Lewis mais estável pode ser uma em que o átomo central tem mais de oito elétrons.

Este procedimento é mostrado nos Exemplos 2.3 e 2.4.

EXEMPLO 2.3

Escrever a estrutura de Lewis de uma molécula ou de um íon

Escreva a estrutura de Lewis (a) da água, H_2O, (b) do metanal, H_2CO, e (c) do íon clorito, ClO_2^-. Use as regras na Caixa de Ferramentas 2.1 e note que devemos adicionar um elétron para a carga negativa de ClO_2^-.

Antecipe É duro antecipar estruturas de Lewis quando se está começando a estudar o assunto, mas na medida em que ganhar experiência, você será capaz de escrevê-las sem ter de recorrer ao procedimento sistemático usado aqui.

PLANEJE Siga as etapas propostas na Caixa de Ferramentas.

RESOLVA

	(a) H_2O	(b) H_2CO	(b) ClO_2^-
Etapa 1 Conte os elétrons de valência e ajuste o número de cargas dos íons.	1 + 1 + 6 = 8	1 + 1 + 4 + 6 = 12	7 + 6 + 6 + 1 = 20
Conte os pares de elétrons	4	6	10
Etapa 2 Arranje os átomos.	H O H	H C O H	O Cl O
Etapa 3 Ligue os átomos com pares de elétrons de ligação.	H : O : H	H C : O H	O :Cl: O
Identifique os pares de elétrons ainda não localizados.	: : (2)	: : : (3)	(8)
Etapa 4 Complete os octetos.	H : O : H	H C O H	[O Cl O]$^-$
Etapa 5 Desenhe as ligações.	H—O—H	H C O H	[O Cl O]$^-$

TESTE 2.5A Escreva a estrutura de Lewis do íon cianato, CNO^- (o átomo C está no centro).

[*Resposta:* [N=C=O]$^-$]

TESTE 2.5B Escreva a estrutura de Lewis do NH_4^+.

EXEMPLO 2.4

Escrever as estruturas de Lewis de moléculas com mais de um átomo "central"

Escreva a estrutura de Lewis do ácido acético, CH_3COOH, o ácido carboxílico do vinagre, que se forma quando o etanol do vinho se oxida. No grupo —COOH, os dois átomos de O estão ligados ao mesmo átomo de C e um deles está ligado ao átomo final de H. Os dois átomos de C estão ligados um ao outro.

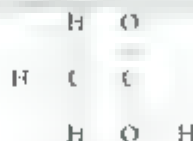
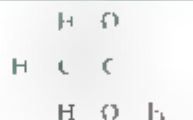
Antecipe A molécula do ácido acético sugere que ela é formada por dois grupos com os átomos centrais de C ligados, um grupo CH_3— e um grupo —COOH. Por analogia com o metano, podemos adiantar que o grupo CH_3— é formado por um átomo de C preso a três átomos de H por ligações simples.

PLANEJE Aplique os procedimentos da Caixa de Ferramentas 2.1.

RESOLVA

	CH_3COOH
Etapa 1 Conte os elétrons de valência para determinar o número de pares de elétrons.	

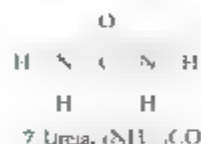
4 + (3 × 1) + 4 + 6 + 6 + 1 = 24, 12 pares

Etapa 2 Arranje os átomos (os átomos ligados são indicados pelos retângulos).	H O / H C C / H O H
Etapa 3 Ligue os átomos com pares de elétrons de ligação.	H O / H C C / H O H
Conte os pares de elétrons ainda não localizados.	5 pares.
Etapa 4 Complete os octetos.	H O / H C C / H O H
Etapa 5 Desenhe as ligações.	H O / H C C / H O H

Teste 2.6A Escreva uma estrutura de Lewis para a molécula de ureia, $(NH_2)_2CO$.

[*Resposta:* Veja (7).]

Teste 2.6B Escreva uma estrutura de Lewis para a hidrazina, H_2NNH_2.

O / H N C N H / H H

7 Ureia, $(NH_2)_2CO$

Obtém-se a estrutura de Lewis de espécies poliatômicas usando-se todos os elétrons de valência para completar os octetos (ou dupletos) dos átomos presentes, de modo a formar ligações simples ou múltiplas e a deixar alguns elétrons como pares isolados.

2.7 Ressonância

Algumas moléculas não são representadas adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Vejamos, por exemplo, o íon nitrato, NO_3^-, que é usado, na forma de nitrato de potássio, em fogos de artifício e em fertilizantes. As três estruturas de Lewis mostradas em (8) diferem somente na posição da ligação dupla. Elas são igualmente válidas e têm exatamente a mesma energia. Se uma delas fosse correta e as outras não, deveríamos esperar duas ligações simples, mais longas, e uma ligação dupla, mais curta, porque uma ligação dupla entre dois átomos é mais curta do que uma ligação simples entre os mesmos tipos de átomos. Entretanto, a evidência experimental é que as ligações do íon nitrato são todas iguais. A distância é 124 pm, o que as torna mais longas do que uma ligação dupla N=O típica (120 pm), porém mais curtas do que uma ligação simples N—O típica (140 pm). A ordem de ligação no íon nitrato está entre 1 (uma ligação simples) e 2 (uma ligação dupla).

O conceito de comprimento de ligação, a distância entre os centros de dois átomos ligados, é discutido em mais detalhes na Seção 2.16.

Ponto para pensar: Como você acha que distâncias curtas da ordem de 120 pm podem ser medidas? (Para uma resposta, veja o Quadro 2.2.)

Como as três ligações são idênticas, um modelo melhor para o íon nitrato é uma *fusão* das três estruturas de Lewis, com cada ligação tendo propriedades intermediárias entre uma simples e uma dupla. Essa fusão de estruturas é chamada de **ressonância** e é indicada em (9) por setas de duas pontas. A estrutura resultante da fusão é um **híbrido de ressonância** das estruturas de Lewis que contribuem. A molécula não oscila entre as três estruturas de Lewis diferentes: um híbrido de ressonância é uma fusão de estruturas, da mesma forma que uma mula é uma fusão entre um cavalo e um burro e não uma criatura que se alterna entre os dois.

Os elétrons que podem ocupar posições diferentes nas estruturas de ressonância são chamados de **elétrons deslocalizados**. A deslocalização significa que o par de elétrons com-

8

9 Íon nitrato, NO_3^-

partilhado distribui-se por diversos pares de átomos e não pode ser relacionado a apenas um par de átomos. Além de deslocalizar os elétrons pelos átomos, a ressonância também abaixa a energia do híbrido, tornando-o mais estável do que qualquer estrutura que contribui, e ajuda a estabilizar a molécula. Esse abaixamento de energia ocorre por razões quantomecânicas. De modo simplista, a função de onda que descreve a estrutura de ressonância é uma descrição mais acurada da estrutura eletrônica da molécula do que a função de onda de qualquer estrutura que contribui, e quanto mais acurada for a função de onda, mais baixa será a energia correspondente.

Os seguintes pontos ajudarão você a escrever estruturas de ressonância apropriadas e a decidir quais são as mais importantes:

- Em cada estrutura que contribui, os núcleos permanecem nas mesmas posições; só as posições dos pares de elétrons isolados e ligados mudam.
- Estruturas de mesma energia (chamadas de "estruturas equivalentes") contribuem igualmente para a ressonância.
- Estruturas de energias mais baixas contribuem mais para a ressonância do que as estruturas de alta energia.

Assim, por exemplo, embora pudéssemos escrever as duas estruturas hipotéticas NNO e NON para o óxido de dinitrogênio (óxido nitroso), não há ressonância entre elas porque os átomos estão em posições diferentes.

EXEMPLO 2.5

Escrever uma estrutura de ressonância

O ozônio da estratosfera, O_3, protege a vida na Terra da radiação ultravioleta prejudicial do Sol. Sugira duas estruturas de Lewis que contribuam para a estrutura de ressonância da molécula O_3. Os dados experimentais mostram que as duas ligações têm o mesmo comprimento.

PLANEJE Escreva uma estrutura de Lewis para a molécula, usando o método descrito na Caixa de Ferramentas 2.1. Verifique se existe outra estrutura equivalente que resulte da troca entre uma ligação simples e uma ligação dupla ou tripla. Escreva a estrutura real como um híbrido de ressonância dessas estruturas de Lewis.

RESOLVA

Conte os elétrons de valência.

O oxigênio é do Grupo 16/VI, logo cada átomo tem seis elétrons de valência. 6 + 6 + 6 = 18 elétrons.

Desenhe uma estrutura de Lewis para a molécula.	O—O=O
Desenhe uma segunda estrutura trocando as posições das ligações.	O=O—O
Desenhe o híbrido de ressonância com as duas estruturas de ressonância ligadas por uma seta de duas cabeças.	O—O=O ⟷ O=O—O

Teste 2.7A Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do íon acetato, $CH_3CO_2^-$. A estrutura do CH_3COOH está no Exemplo 2.4. O íon acetato tem estrutura semelhante, exceto que perdeu o H final, mas reteve ambos os elétrons da ligação OH.

[*Resposta*: Veja (10).]

Teste 2.7B Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do íon nitrito, NO_2^-.

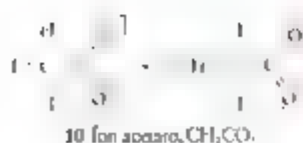
10 Íon acetato, $CH_3CO_2^-$

O benzeno, C_6H_6, é outra substância cuja molécula é melhor descrita por um híbrido de ressonância. Ela é um anel hexagonal de seis átomos de carbono, com um átomo de hi-

FIGURA 2.9 Quando o bromo dissolvido em um solvente (o líquido marrom) mistura-se com um alqueno (o líquido incolor), os átomos de bromo adicionam-se à ligação dupla das moléculas, resultando em produtos incolores.

11 Estrutura de Kekulé

12 Estrutura de Kekulé, fórmula em bastão

drogênio ligado a cada um. Uma das estruturas de Lewis que contribui para o híbrido de ressonância, mostrada em (11), é conhecida como **estrutura de Kekulé**. A estrutura é normalmente escrita com uma estrutura de linhas (veja a Seção [illegible]), um hexágono com linhas simples e duplas alternadas (12).

A dificuldade com uma única estrutura de Kekulé é que ela não explica todas as evidências experimentais:

- *Reatividade* O benzeno não sofre as reações típicas de compostos com ligações duplas.

Por exemplo, quando uma solução de bromo, marrom avermelhado, é misturada com um alqueno como o 1-hexeno, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$, a cor do bromo desaparece porque as moléculas de Br_2 atacam as ligações duplas para produzir $CH_2BrCHBrCH_2CH_2CH_2CH_3$ (Fig. 2.9). O benzeno, entretanto, não descora o bromo.

- *Comprimento de ligação* Todas as ligações carbono-carbono têm o mesmo comprimento.

A estrutura de Kekulé sugere que o benzeno deveria ter dois comprimentos de ligação diferentes, três ligações simples mais longas (154 pm) e três ligações duplas mais curtas (134 pm). Na verdade, as ligações têm, experimentalmente, o mesmo comprimento intermediário entre as duas (139 pm).

- *Evidência estrutural* Só existe um dicloro-benzeno no qual os dois átomos de cloro estão ligados a carbonos adjacentes.

O químico alemão Friedrich Kekulé foi o primeiro a propor (em 1865) que o benzeno tem uma estrutura cíclica [illegible]

13 Dicloro-benzeno, $C_6H_4Cl_2$

Se a estrutura de Kekulé estivesse correta, deveriam existir dois dicloro-benzenos distintos com os átomos de cloro ligados a carbonos adjacentes (13), um com os átomos de carbono unidos por uma ligação simples e o outro com os átomos de carbono unidos por uma ligação dupla. Porém, só se conhece um dicloro-benzeno.

Podemos usar o conceito de ressonância para explicar essas características da molécula do benzeno. Existem *duas* estruturas de Kekulé, exatamente com a mesma energia, que só diferem na posição das ligações duplas. Como resultado da ressonância entre as duas estruturas (14), os elétrons partilhados nas ligações duplas C═C estão deslocalizados por toda a molécula, dando assim a cada ligação um comprimento intermediário entre o de uma ligação simples e o de uma ligação dupla. A ressonância torna idênticas as seis ligações C—C. Essa equivalência está implícita na representação do híbrido de ressonância com um círculo (15). Podemos ver em (16) por que existe somente um 1,2-dicloro-benzeno. Por fim, uma conseqüência importante da ressonância é que ela estabiliza a molécula pelo abaixamento da energia total. Essa estabilização torna o benzeno menos reativo do que o esperado para uma molécula com três ligações duplas carbono-carbono.

14 Estrutura de ressonância do benzeno

15 Benzeno, C_6H_6

Outros arranjos podem ser desenhados, mas eles diferem somente pela rotação da molécula.

A ressonância é uma fusão de estruturas que têm o mesmo arranjo de átomos e arranjos diferentes de elétrons. Ela distribui o caráter de ligação múltipla sobre uma molécula e diminui sua energia.

2.8 Carga formal

As estruturas de Lewis não equivalentes – estruturas de Lewis que não correspondem à mesma energia – em geral não contribuem igualmente para o híbrido de ressonância. Um modo de decidir que estruturas contribuem mais efetivamente é comparar o número de

16 1,2-Dicloro-benzeno, $C_6H_4Cl_2$

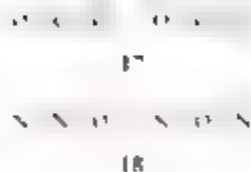
elétrons de valência distribuídos por cada átomo da estrutura com o número de elétrons do átomo livre. Quanto menor for essa diferença, maior é a contribuição da estrutura para o híbrido de ressonância.

Uma medida da redistribuição de elétrons é a **carga formal** de um átomo em uma dada estrutura de Lewis, a carga que ele teria se as ligações fossem perfeitamente covalentes e o átomo tivesse exatamente a metade dos elétrons compartilhados das ligações. Em outras palavras, a carga formal leva em consideração o número de elétrons que um átomo "possui" na molécula. Ele "possui" todos os seus pares de elétrons isolados e metade de cada par compartilhado. A diferença entre esse número e o número de elétrons de valência do átomo livre é a carga formal:

$$\text{Carga formal} = V - (L + \tfrac{1}{2}B) \qquad (4)^*$$

em que V é o número de elétrons de valência do átomo livre, L é o número de elétrons presentes nos pares isolados e B é o número de elétrons compartilhados. Se o átomo tem mais elétrons na molécula do que quando é um átomo neutro e livre, então o átomo tem carga formal negativa, como um ânion monoatômico. Se a atribuição de elétrons deixa o átomo com menos elétrons do que quando ele está livre, então o átomo tem carga formal positiva, como se ele fosse um cátion monoatômico.

A carga formal pode ser utilizada para predizer o arranjo mais favorável dos átomos em uma molécula e a mais provável estrutura de Lewis para aquele arranjo:

Uma estrutura de Lewis em que as cargas formais dos átomos individuais estão mais próximas de zero representa, em geral, o arranjo de menor energia dos átomos e elétrons.

Uma carga formal baixa indica que um átomo sofreu a menor redistribuição de elétrons possível em relação ao átomo livre. A estrutura com cargas formais próximas a zero tem, geralmente, a energia mais baixa dentre todas as estruturas possíveis. Assim, a regra da carga formal sugere, por exemplo, que a estrutura OCO é mais provável para o dióxido de carbono do que COO, como em (17). Ela também sugere que a estrutura NNO é mais provável para o monóxido de dinitrogênio do que NON, como em (18).

CAIXA DE FERRAMENTAS 2.2 **Como assinalar cargas formais para determinar a estrutura de Lewis mais provável**

BASE CONCEITUAL

Para assinalar uma carga formal, determinamos o número de elétrons de valência que "pertencem" a um átomo da molécula e comparamos o resultado com o de um átomo livre. Um átomo possui um elétron de cada par das ligações que forma e todos os seus pares de elétrons isolados. A estrutura de Lewis mais provável será aquela em que as cargas formais dos átomos é menor.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Encontre o número de elétrons de valência (V) de cada átomo livre, localizando o número de seu grupo na Tabela Periódica.

Etapa 2 Desenhe as estruturas de Lewis.

Etapa 3 Para cada átomo ligado, conte cada elétron que está como par isolado (L) e adicione um elétron de cada uma das ligações que ele forma (B).

Etapa 4 Para cada átomo ligado, subtraia de V o número total de elétrons que ele "possui", como na Eq. 4.

Cada átomo equivalente (o mesmo elemento, o mesmo número de ligações e pares isolados) tem a mesma carga formal. Para verificar as cargas formais calculadas, observe se sua soma é igual à carga total da molécula ou íon. Para uma molécula eletricamente neutra, a soma das cargas formais é zero. Compare as cargas formais de todas as estruturas possíveis. A estrutura com a carga formal mais baixa representa a menor alteração das estruturas eletrônicas dos átomos e é a estrutura mais provável (de mais baixa energia).

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 2.6.

EXEMPLO 2.6

Selecionar o arranjo mais provável dos átomos

Um teste para a presença de íons ferro(III) em solução é a adição de tiocianato de potássio, KSCN, com formação de um composto que contém ferro e íon tiocianato, de cor vermelho-sangue. Escreva três estruturas de Lewis com arranjos atômicos diferentes para o íon tiocianato e selecione a estrutura mais provável identificando a estrutura com cargas formais mais próximas de zero. Para simplificar, utilize somente estruturas com ligações duplas entre os átomos.

Antecipe O elemento com a energia de ionização mais baixa (depois de ler a Seção 2.12, você achará mais apropriado pensar em "menor eletronegatividade") dos três é o carbono; logo, devemos esperar que ele seja o átomo central e que a estrutura seja NCS^-.

PLANEJE Siga a Caixa de Ferramentas 2.2.

RESOLVA

	NCS^-	CNS^-	CSN^-
Etapa 1 Conte os elétrons de valência, V, e no caso de íons ajuste para a carga	C: 4, N: 5, S: 6 Carga 1 Total: 16 elétrons	C: 4, N: 5, S: 6 Carga 1 Total: 16 elétrons	C: 4, N: 5, S: 6 Carga 1 Total: 16 elétrons
Etapa 2 Desenhe as estruturas de Lewis.	N=C=S	C=N=S	C=S=N
Etapa 3 Atribua os elétrons aos átomos, $L + \frac{1}{2}B$.	6 4 6 N C S	6 4 6 C N S	6 4 6 C=S=N
Etapa 4 Encontre a carga formal, $V - (L + \frac{1}{2}B)$.	N C S	C N S	C=S=N

Avalie Na primeira coluna, as cargas formais dos átomos são próximas de zero. O arranjo NCS^- é o mais provável, como antecipado.

Teste 2.8A Sugira uma estrutura provável para o gás venenoso fosgênio, $COCl_2$. Escreva a estrutura de Lewis e as cargas formais.

[*Resposta:* Ver (19).]

Teste 2.8B Sugira uma estrutura provável para a molécula do difluoreto de oxigênio. Escreva a estrutura de Lewis e as cargas formais.

19 Fosgênio, $COCl_2$

Embora a carga formal e o número de oxidação (Seção K dos Fundamentos) deem informações sobre o número de elétrons em torno de um átomo em um composto, eles são determinados de maneira diferente e têm, com frequência, valores diferentes:

- A carga formal exagera o caráter covalente das ligações quando supõe que todos os elétrons são compartilhados igualmente.
- O número de oxidação exagera o caráter iônico das ligações. Ele representa os átomos como íons e todos os elétrons de uma ligação são atribuídos ao átomo com a energia de ionização mais baixa (na Seção 2.12, veremos que este é o átomo mais *eletronegativo*).

Por isso, embora a carga formal de C na estrutura 17 de CO_2 seja zero, seu número de oxidação é +4, porque todos os elétrons das ligações são atribuídos aos átomos de oxigênio para dar uma estrutura que poderia ser representada por O^{2-} C^{4+} O^{2-}. As cargas formais dependem da estrutura de Lewis particular que escrevemos e os números de oxidação, não.

A carga formal dá uma indicação da extensão da perda ou ganho de elétrons por um átomo no processo de formação da ligação covalente. As estruturas com as menores cargas formais são as que têm provavelmente as menores energias.

EXCEÇÕES DA REGRA DO OCTETO

A regra do octeto explica as valências dos elementos e as estruturas de muitos compostos. Carbono, nitrogênio e flúor obedecem rigorosamente à regra do octeto, desde que existam elétrons disponíveis em número suficiente. Entretanto, alguns compostos têm um número ímpar de elétrons. Além disso, átomos como fósforo, enxofre, cloro e outros não metais do Período 3 e períodos seguintes podem acomodar mais de oito elétrons na camada de valência. Veremos, nesta seção, como reconhecer as exceções da regra do octeto.

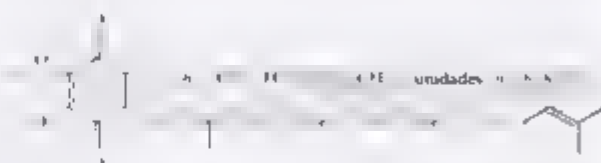
QUADRO 2.1 O que isto tem a ver com... permanecer vivos?

Autopreservação química

Em praticamente qualquer farmácia, supermercado ou loja de suplementos alimentares, pode-se encontrar frascos de antioxidantes e produtos naturais antioxidantes, como óleo de peixes, folhas de *Gingko biloba* ou de trigo. Esses suplementos alimentares são utilizados para ajudar a controlar a população de radicais do corpo humano e reduzir a velocidade do envelhecimento e o aparecimento de doenças degenerativas, como ataques cardíacos e câncer.

Os radicais ocorrem naturalmente no corpo, em parte, como um subproduto do metabolismo. Eles têm funções importantes, mas podem causar problemas se não forem eliminados quando não mais necessários. Eles contêm, com frequência, átomos de oxigênio e oxidam as moléculas de *lipídeos* (gorduras) que formam as membranas celulares e outros tecidos vitais. Essas oxidações mudam a estrutura das moléculas de lipídeos e, em consequência, afetam as funções das membranas. As membranas celulares alteradas não conseguem proteger efetivamente as células contra doenças, e as células do coração e dos nervos podem perder sua função. Evidências recentes sugerem que a ação dos radicais sobre as células vivas é o principal agente do processo de envelhecimento. Quando os ácidos nucleicos, como o DNA e o RNA, são atacados pelos radicais, eles não podem se replicar corretamente, uma alteração que produz células defeituosas com funções diminuídas e menor capacidade de autoproteção contra doenças como o câncer.

Folhas da árvore *Gingko biloba*, de origem chinesa. Extratos dessas folhas têm, aparentemente, propriedades antioxidantes. Alguns acreditam também que os extratos melhoram a capacidade de pensar, devido ao aumento do fluxo de oxigênio para o cérebro.

O organismo mantém uma rede de antioxidantes, vitaminas A, C e E, enzimas antioxidantes e um grupo de compostos relacionados, chamados de coenzima Q, para os quais uma fórmula geral é dada abaixo. *n* é o número de vezes que um grupo em particular é repetido. Ele pode ser 6, 8 ou 10. Os *antioxidantes* são moléculas facilmente oxidadas e que, portanto, reagem com os radicais antes que eles possam reagir com outros compostos do organismo. Muitos alimentos comuns, como vegetais verdes, suco de laranja e chocolate, contêm antioxidantes. O mesmo acontece com o café e o chá.

Estrutura molecular da coenzima Q, um antioxidante usado pelo organismo para controlar o nível de radicais.

Condições ambientais agressivas, como luz ultravioleta, ozônio no ar que respiramos, malnutrição e fumaça de cigarros, podem causar *estresse oxidativo*, uma condição em que a concentração de radicais fica tão alta que os antioxidantes naturais do organismo não podem mais nos proteger. O envelhecimento prematuro da pele superexposta à luz do sol e o câncer de pulmão dos fumantes são dois possíveis resultados. Ervas medicinais que contêm certos *produtos fitoquímicos*, produtos químicos derivados de plantas e óleos de peixe, estão sendo estudados como antioxidantes em potencial que podem complementar a dieta, de modo a aumentar a proteção contra os radicais livres. Eles também estão sendo investigados quanto a sua capacidade de reduzir o processo de envelhecimento.

Exercícios relacionados: 2.56, 2.57, 2.107

Leitura complementar: D. Harman, "The aging process," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78 (2004), 7124. C. Goldberg, "The quest for immortality: Science at the frontiers of aging," *Science News*, 162 (August 31, 2002), 143. A. Scalbert, I. T. Johnson, and M. Saltmarsh, "Polyphenols: antioxidants and beyond," *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 215S-217S (2005).

Elementos que podem expandir suas camadas de valência comumente mostram **covalência variável**, isto é, a capacidade de formar números diferentes de ligações covalentes. Os elementos que têm covalência variável podem formar um composto com um certo número de ligações e outro composto com um número diferente de ligações. O fósforo é um exemplo. Ele reage diretamente com uma quantidade limitada de cloro para formar um líquido tóxico incolor, o tricloreto de fósforo:

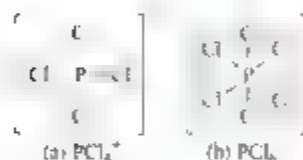
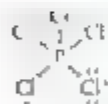
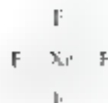
$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(l)$$

A estrutura de Lewis das moléculas do PCl_3 é mostrada em (22). Pode-se ver que ela obedece à regra do octeto. Entretanto, quando o tricloreto de fósforo reage com excesso de cloro (Fig. 2.10), produz-se o pentacloreto de fósforo, um sólido cristalino amarelo-claro:

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$$

22 Tricloreto de fósforo, PCl_3

FIGURA 2.10 O tricloreto de fósforo é um líquido incolor. Quando ele reage com cloro (o gás amarelo-esverdeado-claro no frasco), forma-se um sólido amarelo muito claro de pentacloreto de fósforo (no fundo do frasco).

(a) PCl_4^+ (b) PCl_6^-

23 Pentacloreto de fósforo, $PCl_5(s)$

24 Pentacloreto de fósforo, PCl_5

25 Tetrafluoreto de xenônio, XeF_4

O pentacloreto de fósforo é um sólido iônico formado por cátions PCl_4^+ e ânions PCl_6^-, que sublima em 160°C a um gás formado por moléculas de PCl_5. As estruturas de Lewis dos íons poliatômicos e da molécula estão em (23) e (24). No ânion, o átomo P tem a camada de valência expandida para 12 elétrons, fazendo uso de dois de seus orbitais 3d. No PCl_5, o átomo P expande a camada de valência para 10 elétrons usando um de seus orbitais 3d. O pentacloreto de fósforo é, portanto, um exemplo de composto hipervalente na forma de sólido e na forma de gás.

EXEMPLO 2.7

Escrever uma estrutura de Lewis com camada de valência expandida

O fluoreto SF_4 forma-se quando uma mistura dos gases flúor e nitrogênio passa sobre um filme de enxofre em 275°C, na ausência de oxigênio e umidade. Escreva a estrutura de Lewis do tetrafluoreto de enxofre e dê o número de elétrons da camada de valência expandida.

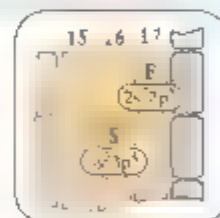
Antecipe O enxofre, do Grupo 16/VI, tem seis elétrons de valência. Se cada átomo de flúor der um elétron para a ligação que forma, podemos esperar 4 + 6 = 10 elétrons em torno do átomo de S.

PLANEJE Os elementos do Período 3 e superiores têm orbitais 3d disponíveis e podem expandir seu octeto para aceitar elétrons adicionais. Depois de atribuir todos os elétrons de valência às ligações e pares isolados, para dar a cada átomo um octeto, assinale os elétrons que restam ao átomo central.

RESOLVA

Conte o número de elétrons de valência.

6 do enxofre ·S·

7 de cada átomo de flúor :F·

Encontre o número de pares de elétrons.

Existem 6 + (4 × 7) = 34 elétrons, ou 17 pares de elétrons.

Construa a estrutura de Lewis.

Dê a cada átomo de F três pares isolados e um par ligante compartilhado com o átomo central de S. Coloque os dois elétrons adicionais no átomo de S.

Avalie Como esperado, nesta estrutura o enxofre tem 10 elétrons na camada de valência expandida.

Teste 2.10A Escreva a estrutura de Lewis do tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, e dê o número de elétrons da camada de valência expandida.

[*Resposta:* Veja (25); 12 elétrons]

Teste 2.10B Escreva a estrutura de Lewis do íon I_3^- e dê o número de elétrons da camada de valência expandida.

Quando estruturas de ressonância diferentes são possíveis, algumas dando um octeto ao átomo central de um composto, outras mostrando a camada de valência expandida, a estrutura de ressonância dominante é provavelmente a que tem as menores cargas formais. Entretanto, ocorrem muitas exceções e a seleção da melhor estrutura depende frequentemente de uma análise cuidadosa dos dados experimentais.

EXEMPLO 2.8

Selecionar a estrutura de ressonância mais favorável de uma molécula

O íon sulfato, SO_4^{2-}, ocorre em vários minerais importantes, incluindo o gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que é usado no cimento, e o sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), um purgativo. Determine a estrutura de ressonância dominante no íon sulfato, dentre as três mostradas em (26a-26c), a partir do cálculo das cargas formais dos átomos de cada estrutura.

Antecipe Quando você tiver mais experiência, será capaz de reconhecer a estrutura mais favorável somente olhando as ligações e os pares isolados, mas até lá terá de calcular as cargas formais.

PLANEJE Siga o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 2.2. Basta fazer um só cálculo para átomos equivalentes, como os átomos de oxigênio do primeiro diagrama, porque todos eles têm o mesmo arranjo de elétrons e a mesma carga formal.

RESOLVA A seguinte tabela foi montada de acordo com as instruções da Caixa de Ferramentas 2.2.

	26a	26b	26c
Etapa 1 Conte os elétrons de valência, (*V*).	O: 6 S: 6 Total: 30 elétrons mais dois elétrons da carga −2, em um total de 16 pares de elétrons.		
Etapa 2 Desenhe as estruturas de Lewis.	O–S–O (com O acima e abaixo)	O=S–O (com O acima e abaixo)	O=S=O (com O acima e abaixo)
Etapa 3 Atribua os elétrons aos átomos, ($L + \frac{1}{2}B$).			
Etapa 4 Deduza as cargas formais, $V - (L + \frac{1}{2}B)$.			

Avalie As cargas formais de cada átomo são mais próximas de zero na estrutura (26c); logo, essa estrutura, com duas ligações duplas, é provavelmente a que mais contribui para o híbrido de ressonância, mesmo com a valência do átomo S expandida a 12 elétrons. Guarde esse comportamento para referência futura. Note também que a soma das cargas formais dos átomos é igual à carga total do íon em cada caso.

Teste 2.11A Calcule a carga formal das duas estruturas de Lewis do íon fosfato mostradas em (27).

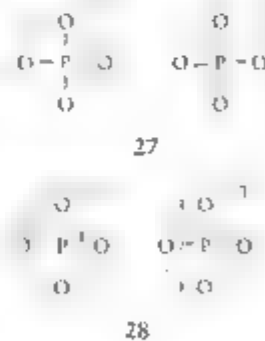
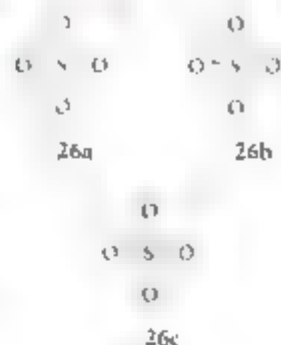
[*Resposta*: Veja (28).]

Teste 2.11B Calcule a carga formal dos três átomos de oxigênio de uma das fórmulas de Lewis da estrutura de ressonância do ozônio (Exemplo 2.5).

26a 26b

26c

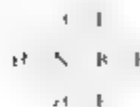
27

28

2.11 Estruturas incomuns de alguns compostos do Grupo 13/III

Uma característica incomum da estrutura de Lewis do gás incolor trifluoreto de boro, BF_3 (29), é que o átomo de boro tem um **octeto incompleto**: sua camada de valência tem somente seis elétrons. Poderíamos esperar que o átomo de boro completasse seu octeto compar-

29 Trifluoreto de boro, BF_3

30 Trifluoreto de boro, BF_3

31 Tetrafluoro-borato, BF_4^-

32 NH_3BF_3

33 Cloreto de alumínio, Al_2Cl_6

tilhando mais elétrons com o flúor, como mostrado em (30), porém o flúor tem energia de ionização tão alta que é pouco provável que ele possa existir com uma carga formal positiva. Evidências experimentais, como os comprimentos de ligação B—F relativamente curtos, sugerem que a verdadeira estrutura do BF_3 é um híbrido de ressonância dos dois tipos de estruturas de Lewis e que a estrutura com as ligações simples dá a maior contribuição.

O átomo de boro do BF_3 pode completar seu octeto se outro átomo, ou íon, com um par isolado de elétrons, forma uma ligação doando *ambos* os elétrons. Uma ligação na qual ambos os elétrons vêm de um dos átomos é chamada de **ligação covalente coordenada**. O ânion tetrafluoro-borato, BF_4^- (31), por exemplo, forma-se quando o trifluoreto de boro passa sobre um fluoreto metálico. Nesse ânion, a formação da ligação covalente coordenada dá um octeto ao átomo B. Outro exemplo de ligação covalente coordenada é a que se forma quando o trifluoreto de boro reage com amônia.

$$BF_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_3BF_3(s)$$

A estrutura de Lewis do produto, um sólido molecular branco, é mostrada em (32). Nessa reação, o par isolado do átomo de nitrogênio da amônia, H_3N, completa o octeto do boro em BF_3 pela formação de uma ligação covalente coordenada.

O tricloreto de boro, um gás incolor e reativo de moléculas de BCl_3, comporta-se quimicamente como o BF_3. Entretanto, o tricloreto de alumínio, que está no mesmo grupo do boro, forma *dímeros*, isto é, pares de moléculas ligadas. O cloreto de alumínio é um sólido branco volátil que sublima em 180°C para dar um gás formado por moléculas de Al_2Cl_6. Essas moléculas sobrevivem como gás até cerca de 200°C e somente então se separam em moléculas de $AlCl_3$. As moléculas de Al_2Cl_6 existem porque um átomo de Cl de uma molécula de $AlCl_3$ usa um de seus pares isolados para formar uma ligação covalente coordenada com o átomo de Al da molécula de $AlCl_3$ vizinha (33). Esse arranjo pode ocorrer porque o raio atômico de Al é maior do que o de B.

Os compostos de boro e alumínio podem ter estruturas de Lewis incomuns, nas quais o boro e o alumínio têm octetos incompletos ou os átomos de halogênio agem como pontes.

LIGAÇÕES IÔNICAS *VERSUS* LIGAÇÕES COVALENTES

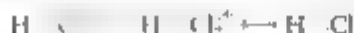
As ligações iônicas e covalentes são dois modelos extremos da ligação química. A maior parte das ligações reais tem caráter intermediário, parte iônica e parte covalente. Quando descrevemos as ligações entre não metais, a ligação covalente é um bom modelo. Quando um metal e um não metal estão presentes em um composto simples, a ligação iônica é um bom modelo. Em muitos compostos, entretanto, as ligações parecem ter propriedades entre esses dois modelos extremos. Será que podemos descrever essas ligações mais acuradamente aperfeiçoando os dois modelos fundamentais?

2.12 Correção do modelo covalente: eletronegatividade

Todas as ligações podem ser vistas como híbridos de ressonância de estruturas puramente covalentes e puramente iônicas. Assim, a estrutura da molécula de Cl_2 pode ser descrita como

$$Cl{-}Cl \longleftrightarrow Cl^- \; Cl^+ \longleftrightarrow Cl^+ \; Cl^-$$

Neste caso, as estruturas iônicas contribuem muito pouco para o híbrido de ressonância e podemos descrever a ligação como quase puramente covalente. Além disso, as duas estruturas iônicas têm a mesma energia e contribuem igualmente para o híbrido e a carga média de cada átomo é zero. Entretanto, em uma molécula composta de elementos diferentes, como o HCl, a ressonância

$$H{-}Cl \longleftrightarrow H^+ \; Cl^- \longleftrightarrow H^- \; Cl^+$$

tem contribuições diferentes das duas estruturas iônicas. A estrutura iônica de menor energia é H^+Cl^-. Como o átomo de cloro tem afinidade eletrônica maior do que o hidrogênio, a estrutura com uma carga negativa no átomo de Cl contribui mais efetivamente do que

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
	H 2,2							He
2	Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
3	Na 0,93	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar
4	K 0,82	Ca 1,3	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0	Kr
5	Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7	Xe
6	Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At	Rn

FIGURA 2.12 Variação da eletronegatividade dos elementos dos grupos principais (com exceção dos gases nobres). A eletronegatividade tende a ser alta no canto direito superior da Tabela Periódica e baixa no canto esquerdo inferior. Elementos com baixas eletronegatividades (como os metais do bloco s) são frequentemente chamados de eletropositivos. Os valores usados neste texto são os de Pauling.

Como se apropriou da maior parte do par de elétrons compartilhado, o elemento muito eletronegativo lembra um ânion e, o outro, um cátion. Dizemos que uma ligação desse tipo tem caráter iônico considerável. Se a diferença de eletronegatividade é muito grande, como em NaCl ou KF, a contribuição iônica domina a distribuição covalente e é melhor considerar iônica a ligação.

Não existe uma linha divisória clara entre as ligações covalentes e iônicas. Entretanto, uma regra útil diz que, se a diferença de eletronegatividade é de cerca de 2 unidades, o caráter iônico é tão alto que é melhor considerar a ligação como iônica (Fig. 2.13). Para diferenças de eletronegatividade menores do que 1,5, a descrição da ligação como covalente é razoavelmente segura. Assim, as eletronegatividades do carbono e do oxigênio são 2,6 e 3,4, uma diferença de 0,8 unidade, e as ligações C—O são consideradas, no máximo, covalentes polares. Entretanto, a eletronegatividade do cálcio é 1,3 e as ligações Ca—O, em que a diferença de eletronegatividade é 2,1, são consideradas iônicas.

Teste 2.12A Em qual dos seguintes compostos as ligações têm o maior caráter iônico: (a) P_4O_{10} ou (b) PCl_3?

[*Resposta*: (a)]

Teste 2.12B Em qual dos seguintes compostos as ligações têm o maior caráter iônico: (a) CO_2 ou (b) NO_2?

A eletronegatividade é uma medida do poder de atração de um átomo sobre o par de elétrons de uma ligação. Uma ligação covalente polar é uma ligação entre dois átomos com cargas elétricas parciais provenientes da diferença de eletronegatividade. Cargas parciais dão origem a um momento de dipolo elétrico.

2.13 Correção do modelo iônico: polarizabilidade

Todas as ligações iônicas têm algum caráter covalente. Para ver como o caráter covalente aparece, imagine um ânion monoatômico (como Cl^-) próximo a um cátion (como o Na^+). Como as cargas positivas do cátion atraem os elétrons do ânion, a nuvem eletrônica esférica do ânion distorce-se na direção do cátion. Podemos entender essa distorção como uma tendência do par de elétrons de deslocar-se para a região entre os núcleos e formar uma ligação covalente (Fig. 2.14). As ligações iônicas adquirem progressivamente maior caráter covalente quando a distorção da nuvem eletrônica do ânion aumenta.

FIGURA 2.13 Dependência do caráter iônico percentual da ligação com a diferença de eletronegatividade, Δχ, entre dois átomos ligados de alguns halogênios.

Os átomos e íons que se distorcem facilmente são chamados de muito **polarizáveis**. Pode-se esperar que um ânion seja muito polarizável se ele for volumoso, como o íon iodeto, I^-. Nos íons volumosos e muito polarizáveis, o núcleo do íon exerce um efeito relativamente pequeno sobre os elétrons mais externos, que estão muito distantes. Como resultado, a nuvem eletrônica de um ânion volumoso é facilmente distorcida. Os cátions, que têm menos elétrons do que os átomos originais, não são significativamente polarizáveis porque os elétrons que restam estão fortemente presos.

Os átomos e íons capazes de provocar grandes distorções na nuvem eletrônica de seus vizinhos têm alto **poder de polarização**. Um cátion pode ter um alto poder de polarização se ele é pequeno e tem número elevado de cargas, como o cátion Al^{3+}. Um raio pequeno significa que o centro de cargas de um cátion com carga elevada fica muito perto do ânion e pode exercer forte atração sobre seus elétrons. As ligações em compostos formados por um cátion pequeno e altamente carregado e um ânion volumoso e polarizável tendem a ter considerável caráter covalente.

Os cátions tornam-se menores, com carga maior, e, portanto, com maior poder de polarização da esquerda para a direita em um período. Assim, o Be^{2+} tem maior poder de polarização do que o Li^{+}, e o Mg^{2+} tem maior poder de polarização do que o Na^{+}. Por outro lado, os cátions ficam maiores e têm menor poder de polarização de cima para baixo em um grupo. Assim, o Na^{+} tem menor poder de polarização do que o Li^{+}, e o Mg^{2+} tem menor poder de polarização do que o Be^{2+}. Agora podemos perceber que, como o poder de polarização aumenta do Li^{+} para o Be^{2+}, mas decresce do Be^{2+} para o Mg^{2+}, o poder de polarização dos vizinhos diagonais Li^{+} e Mg^{2+} devem ser semelhantes. Podemos esperar relações semelhantes nas propriedades de outros vizinhos diagonais. Essas semelhanças diagonais exemplificam as relações diagonais da Tabela Periódica introduzidas na Seção 1.20 e ilustradas na Fig. 1.58.

FIGURA 2.14 Quando um cátion pequeno com carga elevada se aproxima de um ânion volumoso, a nuvem eletrônica deste último se distorce, um processo que chamamos de polarização. A esfera verde representa a forma do ânion na ausência de um cátion. A sombra cinzenta mostra como a forma da esfera se distorce por influência do cátion.

Teste 2.13A Em que composto, NaBr ou $MgBr_2$, as ligações devem ter o maior caráter covalente?

[***Resposta:*** $MgBr_2$]

Teste 2.13B Em que composto, CaS ou CaO, as ligações devem ter o maior caráter covalente?

A ligação química dos compostos formados por cátions e ânions muito polarizáveis tem forte caráter covalente.

FORÇAS E COMPRIMENTOS DAS LIGAÇÕES COVALENTES

As características de uma ligação covalente entre dois átomos são decorrentes principalmente das propriedades desses átomos. Elas variam muito pouco com a natureza de outros átomos presentes na molécula. Como resultado, pode-se predizer algumas características de uma ligação com razoável certeza, conhecendo-se os dois átomos que a formam. Assim, desde que a ordem de ligação seja a mesma, o comprimento e a força de uma ligação A—B são aproximadamente os mesmos, independentemente da molécula em que estão. Por isso, é possível entender as propriedades de moléculas grandes, como, por exemplo, a replicação do DNA em nossas células e a transferência da informação genética, estudando as características das ligações C—O e N—H de compostos muito mais simples, como o formaldeído, $H_2C{=}O$, e a amônia, NH_3.

2.14 Forças de ligação

A força de uma ligação química é medida por sua **energia de dissociação**, *D*, a energia necessária para separar os átomos ligados. Em um gráfico da energia potencial de uma molécula diatômica em função da distância internuclear, a energia de dissociação é a diferença de energia entre o fundo do poço de potencial e a energia dos átomos separados (Fig. 2.15). A quebra da ligação é **homolítica**, isto é, cada átomo retém um dos elétrons da ligação. Por exemplo:

$$H{-}Cl(g) \longrightarrow \cdot H(g) + \cdot Cl(g)$$

Uma alta energia de dissociação indica um poço profundo de potencial e, portanto, uma ligação forte, que para ser quebrada exige muita energia. A ligação mais forte conhecida entre dois átomos de não metal é a ligação tripla do monóxido de carbono, cuja energia de dissociação é 1 062 $kJ \cdot mol^{-1}$. Uma das ligações mais fracas conhecidas é a de dois átomos de iodo, no iodo molecular, cuja energia de dissociação é somente 139 $kJ \cdot mol^{-1}$.

FIGURA 2.15 Variação da energia de uma molécula diatômica com a separação internuclear de ligações fracas e fortes. A energia de dissociação é uma medida da profundidade do poço. (Na prática, temos de levar em conta a pequena energia do ponto zero da molécula que vibra e, por isso, a energia de dissociação é ligeiramente menor do que a profundidade do poço.)

A força de uma ligação entre dois átomos é medida por sua energia de dissociação: quanto maior a energia de dissociação, mais forte é a ligação.

TABELA 2.3 Energias de dissociação de ligação de moléculas diatômicas ($kJ\cdot mol^{-1}$)

Molécula	Energia de dissociação de ligação
H_2	424
N_2	932
O_2	484
CO	1062
F_2	146
Cl_2	230
Br_2	181
I_2	139
HF	543
HCl	419
HBr	354
HI	287

Não distinguiremos entre a energia de dissociação média e a entalpia de dissociação média, um conceito que será introduzido na Seção 7.20. As duas quantidades diferem de poucos quilojoules por mol.

FIGURA 2.16 Energias de dissociação de ligação, em quilojoules por mol, de moléculas de nitrogênio, oxigênio e flúor. Note como as ligações se enfraquecem com a passagem de uma ligação tripla em N_2 para uma ligação simples em F_2.

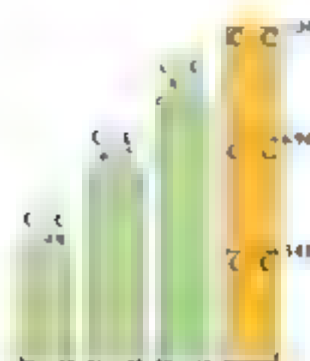



TABELA 2.4 Energias de dissociação de ligação médias ($kJ\cdot mol^{-1}$)

Ligação	Energia de dissociação de ligação média	Ligação	Energia de dissociação de ligação média
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C⩵C*	518	N=N	409
C≡C	837	N—O	210
C—O	360	N=O	630
C=O	743	N—F	195
C—N	305	N—Cl	381
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

* Em benzeno.

2.15 Variação da energia de ligação

As Tabelas 2.3 e 2.4 mostram uma seleção de energias de dissociação típicas. Os valores dados na Tabela 2.4 são as médias das energias de dissociação de uma coleção de moléculas. Assim, a energia da ligação simples C—O da lista é a média das energias dessa ligação em uma seleção de moléculas orgânicas, tais como metanol (CH_3—OH), etanol (CH_3CH_2—OH) e dimetil-éter (CH_3—O—CH_3). Os valores devem então ser entendidos como valores típicos e não como valores acurados de uma dada molécula.

As tendências das energias de ligação da Tabela 2.3 são explicadas, em parte, pelas estruturas de Lewis das moléculas. Vejamos, por exemplo, as moléculas diatômicas de nitrogênio, oxigênio e flúor (Fig. 2.16). Observe o declínio da energia de ligação quando a ordem de ligação decresce – de 3, em N_2, para 1, em F_2. A ligação tripla do nitrogênio é a origem da inércia química mencionada no início do capítulo. Uma ligação múltipla é, sem dúvida, sempre muito mais forte do que uma ligação simples, porque mais elétrons unem os átomos. Uma ligação tripla entre dois átomos é sempre mais forte do que uma ligação dupla entre os mesmos átomos, e uma ligação dupla é sempre mais forte do que uma ligação simples. Entretanto, uma ligação dupla entre dois átomos de carbono não é duas vezes mais forte do que uma ligação simples, e uma ligação tripla é muito menos forte do que três vezes uma ligação simples. Pode-se ver, por exemplo, que a energia de dissociação média de uma ligação dupla C=C é 612 $kJ\cdot mol^{-1}$, mas são necessárias 696 $kJ\cdot mol^{-1}$ para quebrar duas ligações simples C—C. Semelhantemente, a energia média de dissociação de uma ligação tripla C≡C é 837 $kJ\cdot mol^{-1}$, mas consome-se 1.044 $kJ\cdot mol^{-1}$ para quebrar três ligações simples C—C (Fig. 2.17). A origem dessas diferenças está, em parte, nas repulsões entre os pares de elétrons de uma ligação múltipla que fazem com que cada par envolvido não seja tão efetivo na ligação como um par de elétrons de uma ligação simples. Outra contribuição é que, como veremos na Seção 3.4, os elétrons de ligações duplas e triplas não estão concentrados entre os dois átomos como em uma ligação simples.

Os valores da Tabela 2.4 mostram como a ressonância afeta as energias de ligação. Assim, a energia de uma ligação carbono-carbono do benzeno é intermediária entre as das ligações simples e duplas. A ressonância distribui o caráter de ligação múltipla por todas as ligações e, como resultado, as ligações simples são reforçadas e as ligações duplas, enfraquecidas. O efeito total geral é a estabilização da molécula.

A presença de pares isolados pode influenciar as energias das ligações. Os pares isolados repelem-se e, se eles estão em átomos vizinhos, a repulsão pode enfraquecer a ligação. A repulsão entre pares isolados ajuda a explicar que a ligação em F_2 é mais fraca do que em H_2, porque esta última molécula não tem pares isolados.

FIGURA 2.17 Energias de ligações simples e duplas, em quilojoules por mol, entre dois átomos de carbono. Note que, para ligações entre átomos de carbono, uma ligação dupla não é duas vezes mais forte do que uma ligação simples e que uma ligação tripla não é três vezes mais forte do que uma ligação simples, como se pode ver na quarta coluna.

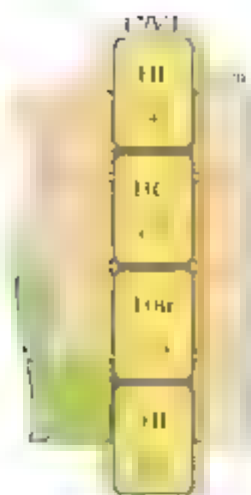



FIGURA 2.18 As energias de dissociação de ligação das moléculas de halogenetos de hidrogênio em quilojoules por mol de moléculas. Note como as ligações se enfraquecem com o aumento do volume do átomo de halogênio.

FIGURA 2.19 Energias de dissociação das ligações entre hidrogênio e os elementos do bloco p. As forças de ligação decrescem para baixo em cada grupo e os átomos aumentam de volume.

As variações de energia de ligação correlacionam-se com as variações de raios atômicos. Se os núcleos dos átomos ligados não podem se aproximar do par que fica entre eles, a ligação dos dois átomos é fraca. Por exemplo, as energias de ligação dos halogenetos de hidrogênio decrescem de HF para HI, como se vê na Fig. 2.18. A energia da ligação entre o hidrogênio e um elemento do Grupo 14/IV também decresce no grupo, de cima para baixo (Fig. 2.19). Esse enfraquecimento da ligação correlaciona-se com a diminuição da estabilidade dos hidretos no grupo. O metano, CH_4, pode ser mantido indefinidamente no ar na temperatura normal. O silano, SiH_4, se inflama em contato com o ar. O estanano, SnH_4, decompõe-se em estanho e hidrogênio. O plumbano, PbH_4, nunca foi preparado, exceto, talvez, em quantidades mínimas (traços).

As energias relativas de ligações são importantes para a compreensão de como a energia é usada nos organismos para fazer funcionar nossos cérebros e músculos. Assim, por exemplo, o trifosfato de adenosina, ATP (35), é encontrado em todas as células vivas. A parte trifosfato dessa molécula é uma cadeia de três grupos fosfato. Um dos grupos fosfato é removido em uma reação com água. A ligação P—O do ATP requer apenas 276 kJ·mol^{-1} para quebrar, e a nova ligação P—O formada em $H_2PO_4^-$ libera 350 kJ·mol^{-1} quando se forma. O resultado é que a conversão de ATP a difosfato de adenosina, ADP, na reação

35

$$\sim O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O^- + H_2O \longrightarrow \sim O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O^- + H_2PO_4^-(aq)$$

(em que as linhas sinuosas indicam o resto da molécula) pode liberar energia que é usada para a realização de determinados processos nas células.

Muito relacionada à energia de uma ligação é sua rigidez (a resistência ao alongamento e à compressão), com as ligações fortes sendo normalmente mais rígidas do que as ligações fracas. A rigidez é estudada por espectroscopia de infravermelho (IV), como descrito na Técnica Principal 1, que segue este capítulo e é usada para identificar compostos.

A energia de ligação cresce quando a multiplicidade da ligação aumenta, decresce quando aumenta o número de pares isolados em átomos vizinhos e decresce com o aumento do raio atômico. As ligações ficam mais fortes com a ressonância.

2.16 Comprimentos de ligação

O **comprimento de ligação** é a distância entre os centros de dois átomos em ligação covalente e corresponde à distância internuclear no mínimo de energia potencial dos dois átomos (veja a Fig. 2.15). Os comprimentos de ligação afetam o volume total e a forma de uma molécula. A transmissão da informação hereditária no DNA, por exemplo, depende dos comprimentos de ligação, porque os dois ramos da hélice dupla devem encaixar-se

FIGURA 2.20 Comprimentos de ligação (em picômetros) das moléculas diatômicas de halogênio. Note como os comprimentos de ligação aumentam para baixo no grupo com o aumento do raio atômico.

TABELA 2.5 Comprimentos de ligação médios e experimentais (pm)

Ligação	Comprimento de ligação médio (pm)	Molécula	Comprimento de ligação (pm)
C—H	109	H_2	74
C—C	154	N_2	110
C=C	134	O_2	121
C⋯C*	139	F_2	142
C≡C	120	Cl_2	199
C—O	143	Br_2	228
C=O	112	I_2	268
O—H	96		
N—H	101		
N—O	140		
N=O	120		

* Em benzeno

como peças de um quebra-cabeças (Seção 19.15). Os comprimentos de ligação são também cruciais para a ação das enzimas, porque somente uma molécula com o volume e a forma corretos pode se ajustar ao sítio ativo da molécula da enzima (Seção 14.16). Como se pode ver na Tabela 2.5, os comprimentos das ligações entre elementos do Grupo 2 estão, em geral, entre 100 e 150 pm. Os comprimentos de ligação são determinados experimentalmente por espectroscopia ou difração de raios X (Quadro 2.2).

As ligações entre átomos pesados tendem a ser mais longas do que as de átomos leves porque os átomos pesados têm raios maiores (Fig. 2.20). *Entre os mesmos dois elementos, as ligações múltiplas são mais curtas do que as ligações simples* porque os elétrons de ligação adicionais atraem os núcleos mais fortemente e os aproximam: compare os comprimentos das várias ligações carbono-carbono da Tabela 2.5. Pode-se ver, também, o efeito da ressonância sobre as ligações: o comprimento das ligações carbono-carbono do benzeno é intermediário entre os das ligações simples e duplas de uma estrutura de Kekulé (porém mais próximo do valor da ligação dupla). No caso de ligações entre o mesmo par de átomos, *a ligação mais curta é mais forte*. Assim, uma ligação tripla C≡C é mais forte e mais curta do que uma ligação dupla C=C. O mesmo acontece com uma ligação dupla C=O, que é mais forte e mais curta do que uma ligação simples C—O.

Cada átomo tem uma contribuição característica, chamada de **raio covalente**, para o comprimento de uma ligação (Fig. 2.21). O comprimento de ligação é aproximadamente a soma dos raios covalentes dos dois átomos envolvidos (36). O comprimento da ligação O—H do etanol, por exemplo, é a soma dos raios covalentes de O e de H, 74 pm + 37 pm = 111 pm. A Fig. 2.21 mostra, também, que o raio covalente de um átomo em uma ligação múltipla é menor do que em uma ligação simples do mesmo átomo.

36 Raio covalente

FIGURA 2.21 Raios covalentes do hidrogênio e dos elementos do bloco *p* (em picômetros). Onde aparece mais de um valor, eles se referem a ligações simples, duplas e triplas. Os raios covalentes tendem a ficar menores na direção do flúor. O comprimento de ligação é aproximadamente igual à soma dos raios covalentes dos dois átomos envolvidos na ligação.

QUADRO 2.2 Como podemos saber... o comprimento de uma ligação química?

Como uma ligação química tem comprimento da ordem de 10^{-10} m, técnicas especiais têm de ser usadas para medi-la. Existem duas técnicas principais: uma é usada para sólidos e a outra para gases. A técnica usada para sólidos é a difração de raios X, descrita na Técnica Principal 3, logo após o Capítulo 5. A *espectroscopia de micro-ondas*, discutida aqui, é usada para determinar comprimentos de ligação em moléculas na fase gás. Este ramo da espectroscopia usa a capacidade, que as moléculas em rotação têm, de absorver a radiação na região de micro-ondas, cujo comprimento de onda é da ordem de 1 cm.

De acordo com a física clássica, um corpo sólido como uma bola pode girar com qualquer energia. De acordo com a mecânica quântica, entretanto, a energia rotacional é quantizada e um corpo só pode rodar com certas energias, isto é, somente em algumas velocidades. Vejamos o que isso significa para uma molécula diatômica, AB, com massas atômicas m_A e m_B e comprimento de ligação R. A molécula só pode rodar com as seguintes energias:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2} \times J(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

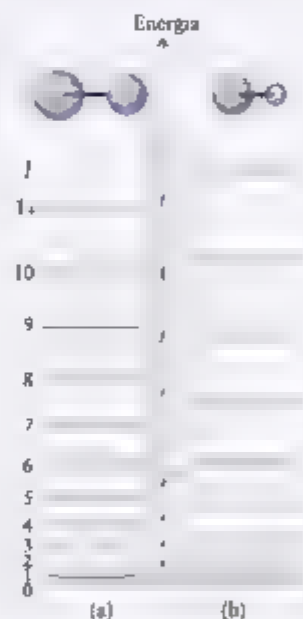
em que $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$, h é a constante de Planck e J é um número quântico. Esses níveis de energia estão ilustrados, à direita, para dois tipos de moléculas, uma com átomos pesados e ligação longa (como ICl) e a outra, com átomos leves e ligação curta (como HF). Pode-se ver que os níveis de energia são muito mais próximos para a molécula mais pesada do que para a molécula mais leve. A energia mínima necessária para excitar uma molécula do repouso (correspondendo a $J = 0$ e $E = 0$) até um nível rotacional é

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu R^2}$$

Talvez seja surpreendente que menos energia é necessária para excitar uma molécula pesada e volumosa do que uma molécula leve e pequena. A energia necessária para excitar uma molécula do estado J para o próximo nível, $J + 1$, é

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu R^2} \times (J+1)$$

Como a energia necessária para alterar o estado rotacional de uma molécula depende das massas dos átomos e do comprimento da ligação, podemos calcular esta última se pudermos medir a energia envolvida. Os fótons da radiação de micro-ondas podem fornecer a energia necessária para a excitação em níveis rotacionais superiores. Assim, para determinar o comprimento de uma ligação, podemos passar um feixe de radiação de micro-ondas através de uma amostra na fase gás, variar a frequência, e determinar as frequências, ν (nu), que resultam em forte absorção. A energia dos fótons que correspondem a essa frequência é $h\nu$, e este valor pode ser igualado à expressão da diferença de energia dada acima. Resolve-se, então, a expressão resultante para R, o comprimento de ligação.

A técnica, como foi descrita, só funciona para moléculas polares, porque somente elas podem interagir com a radiação de micro-ondas. Variantes deste método espectroscópico, entretanto, permitem investigar também moléculas não polares. Uma limitação importante da técnica, porém, é que só espectros de moléculas simples podem ser interpretados. Para moléculas complexas, usamos amostras sólidas e técnicas de difração de raios X (veja a Técnica Principal 3).

Níveis de energia rotacional de (a) uma molécula diatômica pesada e (b) uma molécula diatômica leve. Note que os níveis de energia são mais próximos no caso da molécula diatômica mais pesada. As micro-ondas são absorvidas quando ocorrem transições entre níveis de energia vizinhos.

Os raios covalentes decrescem, geralmente, da esquerda para a direita em um período, pelo mesmo motivo dos raios atômicos (Seção 1.15): o aumento da carga nuclear efetiva puxa os elétrons e torna o átomo mais compacto. Como os raios atômicos, os raios covalentes crescem de cima para baixo em um grupo porque, em períodos sucessivos, os elétrons de valência ocupam camadas cada vez mais distantes do núcleo e são blindados mais efetivamente pelo caroço de elétrons.

O raio covalente de um átomo é a contribuição que ele dá para o comprimento de uma ligação covalente. Os raios covalentes devem ser somados quando se deseja estimar os comprimentos de ligação em moléculas.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Escrever a configuração eletrônica de um íon (Exemplo 2.1 e Teste 2.2).

❑ 2 Comparar as energias de rede relativas de dois compostos iônicos (Exemplo 2.2).

❑ 3 Desenhar as estruturas de Lewis de moléculas e íons (Caixa de Ferramentas 2.1 e Exemplos 2.3, 2.4 e 2.7).

❑ 4 Escrever as estruturas de ressonância de uma molécula (Exemplo 2.5).

❑ 5 Usar cálculos de cargas formais para avaliar estruturas de Lewis alternativas (Caixa de Ferramentas 2.2 e Exemplos 2.6 e 2.8).

❑ 6 Predizer qual dentre duas ligações tem maior caráter iônico ou covalente (Testes 2.12 e 2.13).

❑ 7 Predizer e explicar as tendências periódicas da polarizabilidade de ânions e do poder de polarização de cátions (Seção 2.13).

❑ 8 Predizer e explicar as energias de ligação relativas e os comprimentos de ligação (Seções 2.14 a 2.16).

EXERCÍCIOS

Configurações eletrônicas de íons

2.1 Dê o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes elementos: (a) Sb; (b) Si; (c) Mn; (d) B.

2.2 Dê o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes elementos: (a) Br; (b) Rh; (c) Nb; (d) Te.

2.3 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) S^{2-}; (b) As^{3+}; (c) Ru^{3+}; (d) Ge^{2+}.

2.4 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) Br^-; (b) Rh^{2+}; (c) Nb^{3+}; (d) Te^{2-}.

2.5 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) Cu^+; (b) Bi^{3+}; (c) Ga^{3+}; (d) Tl^{3+}.

2.6 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) Al^{3+}; (b) Te^{4+}; (c) Ra^{2+}; (d) I^-.

2.7 As seguintes espécies têm o mesmo número de elétrons: Cd, In^+ e Sn^{2+}. (a) Escreva a configuração eletrônica de cada espécie. Elas são iguais ou são diferentes? (b) Quantos elétrons isolados, se algum, estão presentes em cada espécie? (c) Que átomo neutro, se algum, tem a mesma configuração eletrônica do In^{+}?

2.8 As seguintes espécies têm o mesmo número de elétrons: Ca, Ti^{2+} e V^{3+}. (a) Escreva a configuração eletrônica de cada espécie. Elas são iguais ou são diferentes? (b) Quantos elétrons isolados, se algum, estão presentes em cada espécie? (c) Que átomo neutro, se algum, tem a mesma configuração eletrônica do Ti^{2+}?

2.9 Que íons M^{+} (em que M é um metal) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Ar]3d^{7}$; (b) $[Ar]3d^{9}$; (c) $[Kr]4d^{4}$; (d) $[Kr]4d^{2}$?

2.10 Que íons E^{3+} (em que E é um elemento) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Xe]4f^{14}5d^{6}$; (b) $[Xe]4f^{14}5d^{4}$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^{2}5p^{4}$; (d) $[Ar]3d^{10}4s^{2}$?

2.11 Que íons M^{2+} (em que M é um metal) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Ar]3d^{6}$; (b) $[Ar]3d^{5}$; (c) $[Kr]4d^{3}$; (d) $[Kr]4d^{5}$?

2.12 Que íons M^{2+} (em que M é um metal) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Ar]3d^{7}$; (b) $[Kr]4d^{7}$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^{2}$; (d) $[Xe]4f^{14}5d^{10}$?

2.13 Diga, para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, o tipo de orbital (1s, 2p, 3d, 4f, etc.) do qual se deve remover um elétron para formar íons +1: (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

2.14 Diga, para cada um dos seguintes íons no estado fundamental, o tipo de orbital (1s, 2p, 3d, 4f, etc.) do qual se deve remover um elétron para formar íons com uma carga positiva a mais: (a) Ti^{2+}; (b) In^+; (c) Te^{-}; (d) Ag.

2.15 Dê a carga mais provável dos íons formados por cada um dos elementos: (a) S; (b) Te; (c) Rb; (d) Ga; (e) Cd.

2.16 Dê a carga mais provável dos íons formados por cada um dos elementos: (a) Ba; (b) Bi; (c) Br; (d) Zn; (e) Al.

2.17 Diga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons: (a) Mn^{4+}; (b) Rh^{3+}; (c) Co^{3+}; (d) P^{3+}.

2.18 Diga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons: (a) In^+; (b) Tc^{4+}; (c) Ta^{2+}; (d) Re^+.

2.19 Dê a configuração eletrônica do estado fundamental e o número de elétrons desemparelhados de cada um dos seguintes íons: (a) Sb^{3+}; (b) Sn^{4+}; (c) W^{2+}; (d) Br^-; (e) Ni^{2+}.

2.20 Dê a configuração eletrônica do estado fundamental e o número de elétrons desemparelhados de cada um dos seguintes íons: (a) Sn^{2+}; (b) Cr^{3+}; (c) Ba^{2+}; (d) P^{3-}.

2.21 Dê a configuração eletrônica do estado fundamental e o número de elétrons desemparelhados de cada um dos seguintes íons: (a) Ca^{2+}; (b) In^{+}; (c) Te^{2-}; (d) Ag^+.

2.22 Dê a configuração eletrônica do estado fundamental e o número de elétrons desemparelhados de cada um dos seguintes íons: (a) Fe^{2+}; (b) Bi^{3+}; (c) Si^{4+}; (d) I^-.

2.23 O cloro pode existir nos estados de oxidação positivo ou negativo. Qual é o máximo número de oxidação (a) positivo e (b) negativo que o cloro pode ter? (c) Dê a configuração eletrônica de cada um desses estados. (d) Explique como você chegou aos valores.

2.24 O enxofre pode existir nos estados de oxidação positivo ou negativo. Qual é o máximo número de oxidação (a) positivo e (b) negativo que o enxofre pode ter? (c) Dê a configuração eletrônica de cada um desses estados. (d) Explique como você chegou aos valores.

2.25 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) arseneto de magnésio; (b) sulfeto de índio(III); (c) hidreto de alumínio; (d) telureto de hidrogênio; (e) fluoreto de bismuto(III).

2.26 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) telureto de manganês(II); (b) arseneto de bário; (c) nitrito de silício; (d) bismutito de lítio; (e) cloreto de zircônio(IV).

2.27 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) cloreto de tálio(III); (b) sulfeto de alumínio; (c) óxido de manganês(IV).

2.28 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) óxido de crômio(III); (b) cloreto de manganês(II); (c) nitreto de lítio.

Ligações iônicas

2.29 Use os dados do Apêndice 2D para predizer qual dos seguintes pares de íons deveria ter a maior atração coulômbica em um composto sólido: (a) K^+, O^{2-}; (b) Ga^{3+}, O^{2-}; (c) Ca^{2+}, O^{2-}.

2.30 Use os dados do Apêndice 2D para predizer qual dos seguintes pares de íons deveria ter a maior atração coulômbica em um composto sólido: (a) Mg^{2+}, S^{2-}; (b) Mg^{2+}, Se^{2-}; (c) Mg^{2+}, O^{2-}.

2.31 Explique por que a energia de rede do cloreto de lítio (861 kJ·mol⁻¹) é maior do que a do cloreto de rubídio (695 kJ·mol⁻¹), sabendo-se que os íons têm arranjos semelhantes na rede cristalina. Veja o Apêndice 2D.

2.32 Explique por que a energia de rede do brometo de prata (903 kJ·mol⁻¹) é maior do que a do iodeto de prata (887 kJ·mol⁻¹), sabendo-se que os íons têm arranjos semelhantes na rede cristalina. Veja o Apêndice 2D.

Ligações covalentes

2.33 Escreva a estrutura de Lewis de (a) CCl_4; (b) $COCl_2$; (c) ONF; (d) NF_3.

2.34 Escreva a estrutura de Lewis de (a) OCl_2; (b) PBr_3; (c) GeH_4; (d) $GaCl_3$.

2.35 Escreva a estrutura de Lewis de (a) íon tetra-hidrido-borato, BH_4^-; (b) íon hipobromito, BrO^-; (c) íon amida, NH_2^-.

2.36 Escreva a estrutura de Lewis de (a) íon nitrônio, ONO^+; (b) íon clorito, ClO_2^-; (c) íon peróxido, O_2^{2-}; (d) íon formato, HCO_2^-.

2.37 Escreva a estrutura de Lewis completa de cada um dos seguintes compostos: (a) formaldeído, HCHO, que em solução em água (formol) é usado para conservar espécimens biológicos; (b) metanol, CH_3OH, um composto tóxico também chamado de álcool de madeira; (c) glicina, $H_2C(NH_2)COOH$, o mais simples dos aminoácidos, as unidades que formam as proteínas.

2.38 Escreva a estrutura de Lewis de cada um dos seguintes compostos orgânicos: (a) etanol, CH_3CH_2OH, também chamado de álcool etílico ou álcool de grão; (b) metilamina, CH_3NH_2, uma substância de cheiro pútrido, formada na decomposição da carne; (c) ácido fórmico, HCOOH, um componente do veneno injetado pelas formigas.

2.39 Escreva a estrutura de Lewis de cada um dos seguintes compostos: (a) metanotiol, CH_3SH, um dos compostos encontrados no hálito ruim e em alguns queijos; (b) dissulfeto de carbono, CS_2, usado para fazer o raiom; (c) dicloro-metano, CH_2Cl_2, um solvente comum.

2.40 Escreva a estrutura de Lewis de cada um dos seguintes compostos: (a) ureia, $OC(NH_2)_2$, um composto formado no corpo pelo metabolismo das proteínas; (b) fosgênio, Cl_2CO, um gás venenoso que já foi usado na guerra; (c) fluoreto de nitrosila, FNO, um oxidante usado como combustível de foguetes (os átomos estão ligados na ordem mostrada).

2.41 A seguinte estrutura de Lewis foi desenhada para um elemento do Período 3. Identifique o elemento.

2.42 A seguinte estrutura de Lewis foi desenhada para um elemento do Período 3. Identifique o elemento.

2.43 Escreva a estrutura de Lewis completa de cada um dos seguintes compostos: (a) cloreto de amônio; (b) fosfeto de potássio; (c) hipoclorito de sódio.

2.44 Escreva a estrutura de Lewis completa de cada um dos seguintes compostos: (a) cianeto de cálcio; (b) sulfato de potássio; (c) iodato de amônio.

2.45 O antraceno tem a fórmula $C_{14}H_{10}$. Ele é semelhante ao benzeno, mas tem três anéis de seis átomos que partilham ligações C—C, como se vê abaixo. Complete a estrutura desenhando as ligações múltiplas de modo a satisfazer a regra do octeto em cada átomo de carbono. Existem várias estruturas de ressonância. Desenhe todas as que você puder encontrar.

2.46 Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do íon guanidínio, $C(NH_2)_3^+$.

2.47 Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do cloreto de nitrila, $ClNO_2$ (N é o átomo central).

2.48 Será que H—C≡N e H—N≡C formam um par de estruturas de ressonância? Explique sua resposta.

2.49 Escreva a estrutura de Lewis e determine a carga formal de cada átomo de (a) NO^+; (b) N_2; (c) CO; (d) C_2^{2-}; (e) CN^-.

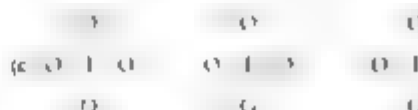
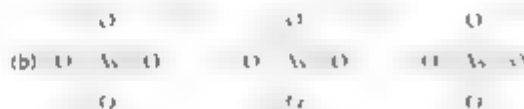
2.50 Use somente estruturas que obedecem à regra do octeto para escrever as estruturas de Lewis e determinar a carga formal de cada átomo de (a) CH_3^-; (b) BrO_3^-; (c) PO_4^{3-}.

2.51 Determine a carga formal de cada átomo das seguintes moléculas. Identifique a estrutura de energia mais baixa em cada par.

(a) O—Cl—O O—Cl—O

(b) O—C—S O—C—S

(c) H—C—N H—C—N

2.52 Determine a carga formal de cada átomo dos seguintes íons. Identifique a estrutura de energia mais baixa em cada um deles.

Exceções da regra do octeto

2.53 Quais das seguintes espécies são radicais? (a) NO_2^-; (b) CH_3; (c) OH; (d) CH_2O.

2.54 Quais das seguintes espécies são radicais? (a) ClO_2; (b) Cl_2O; (c) BF_4^-; (d) BrO.

2.55 Escreva a estrutura de Lewis, incluindo as contribuições típicas para a estrutura de ressonância (se for o caso, permita a expansão do octeto, incluindo ligações duplas em diferentes posições), de (a) íon sulfito; (b) íon hidrogenossulfito; (c) íon perclorato; (d) íon nitrito.

2.56 Escreva a estrutura de Lewis, incluindo as contribuições típicas para a estrutura de ressonância (se for o caso, permita a expansão do octeto), de (a) íon hidrogenofosfato; (b) íon bromito; (c) íon perclorato; (d) íon arsenato.

2.57 Escreva as estruturas de Lewis das seguintes espécies reativas que contribuem para a destruição da camada de ozônio e identifique as que são radicais: (a) monóxido de cloro, ClO; (b) peróxido de dicloro, Cl—O—O—Cl; (c) nitrato de cloro, $ClONO_2$ (o átomo central de O está ligado ao átomo de Cl e ao átomo de N do grupo NO_2).

2.58 Escreva as estruturas de Lewis das seguintes espécies e identifique as que são radicais: (a) o íon superóxido, O_2^-; (b) o grupo metóxi, CH_3O; (c) XeO_3; (d) $HXeO_4$.

2.59 Determine o número de pares de elétrons (ligantes e desemparelhados) do átomo de iodo em (a) ICl_2^+; (b) ICl_4^-; (c) ICl_3; (d) ICl_5.

2.60 Determine o número de pares de elétrons (ligantes e desemparelhados) do átomo de fósforo em (a) PCl_3; (b) PCl_5; (c) PCl_4^+; (d) PCl_6^-.

2.61 Escreva as estruturas de Lewis para as seguintes moléculas ou íons e dê o número de elétrons em torno do átomo central: (a) SF_4; (b) XeF_2; (c) AsF_6^-; (d) $TeCl_4$.

2.62 Escreva as estruturas de Lewis para as seguintes moléculas ou íons e dê o número de elétrons em torno do átomo central: (a) SnF_6^{2-}; (b) IF_5; (c) ClF_3; (d) BrF_2^+.

2.63 Escreva a estrutura de Lewis e dê o número de pares isolados do xenônio, o átomo central dos seguintes compostos: (a) $XeOF_2$; (b) XeF_4; (c) $XeOF_4$.

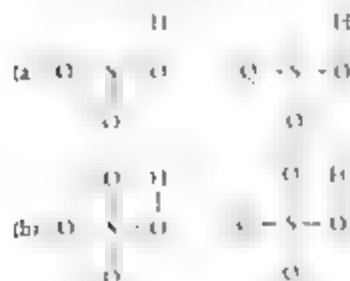
2.64 Escreva as estruturas de Lewis e dê o número de pares isolados do átomo central dos seguintes compostos: (a) IF_3; (b) AsF_5; (c) OF_2.

2.65 Em cada um destes íon ou compostos, um átomo viola a regra do octeto. Identifique-o e explique o desvio da regra: (a) $BeCl_2$; (b) ClO_2.

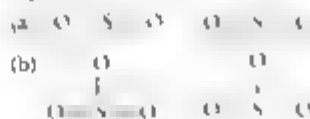
2.66 Em cada um destes íon ou compostos, um átomo viola a regra do octeto. Identifique-o e explique o desvio da regra: (a) BrF_3; (b) BH_3.

2.67 Duas contribuições para a estrutura de ressonância de cada espécie são dadas abaixo. Determine a carga formal de cada átomo e, se possível, identifique a estrutura de Lewis de menor energia para cada espécie.

(a) O—S—O (H acima, O abaixo)   O—S—O (H acima, O abaixo)

(b) O—S—O (O e H acima, O abaixo)   O—S—O (O e H acima, O abaixo)

2.68 Duas estruturas de Lewis são mostradas abaixo para cada espécie. Determine a carga formal de cada átomo e, se for o caso, identifique a estrutura de Lewis de menor energia para cada espécie.

(a) O—S—O   O—S—O

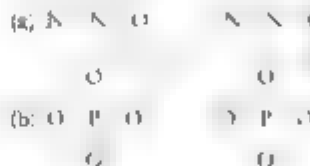
(b) O—S—O (O acima)   O—S—O (O acima)

2.69 Dentre os seguintes pares de estruturas de Lewis, selecione aquela que provavelmente contribui mais para o híbrido de ressonância. Explique sua seleção.

(a) F—Xe—F   F—Xe—F

(b) O—C—O   O—C—O

2.70 Dentre os seguintes pares de estruturas de Lewis, selecione aquela que provavelmente contribui mais para o híbrido de ressonância. Explique sua seleção.

(a) N—N—O   N—N—O

(b) O—P—O (O acima, O abaixo)   O—P—O (O acima, O abaixo)

Ligações iônicas *versus* ligações covalentes

2.71 Coloque os seguintes elementos na ordem de eletronegatividade crescente: antimônio, estanho, selênio, índio.

2.72 Coloque os seguintes elementos na ordem de eletronegatividade crescente: oxigênio, carbono, nitrogênio, flúor, silício, fósforo, enxofre.

2.73 Assim como alguns elementos são eletronegativos, outros podem ser *eletropositivos*, um termo que significa que o elemento cede elétrons facilmente. Os elementos menos eletronegativos são os mais eletropositivos. Qual é a tendência dentre os metais alcalinos e alcalinos-terrosos com respeito a seu caráter eletropositivo?

2.74 Compare as eletronegatividades dos seguintes elementos do Grupo 3 com os do Grupo 2, Períodos 4, 5 e 6: Sc, 1,36; Y, 1,22; La 1,10. (a) Que grupo contém os elementos mais eletronegativos? (b) Que elemento é o mais eletronegativo? (c) Qual é o mais eletropositivo? (veja o Exercício 2.73).

2.75 Determine que composto, em cada par, tem ligações com maior caráter iônico: (a) HCl ou HI; (b) CH_4 ou CF_4; (c) CO_2 ou CS_2.

2.76 Determine qual composto, em cada par, tem ligações com maior caráter iônico: (a) PH_3 ou NH_3; (b) SO_2 ou NO_2; (c) SF_6 ou IF_5.

2.77 Compostos com ligações com alto caráter covalente tendem a ser menos solúveis em água do que compostos semelhantes com baixo caráter covalente. Use eletronegatividades para prever quais dos seguintes compostos em cada par são mais solúveis em água: (a) $AlCl_3$ ou KCl; (b) MgO ou BaO.

2.78 Use eletronegatividades para prever quais dos seguintes compostos em cada par são mais solúveis em água (veja o Exercício 2.77): (a) LiI ou MgI_2; (b) CaS ou CaO.

2.79 Arranje os cátions Rb^+, Be^{2+} e Sr^{2+} na ordem crescente de capacidade de polarização. Explique sua escolha.

2.80 Arranje os cátions K^+, Mg^{2+}, Al^{3+} e Cs^+ na ordem crescente de capacidade de polarização. Explique sua escolha.

2.81 Arranje os cátions Cl^-, Br^-, N^{3-} e O^{2-} na ordem crescente de polarizabilidade. Explique sua escolha.

2.82 Arranje os ânions N^{3-}, P^{3-}, I^- e At^- na ordem crescente de polarizabilidade. Explique sua escolha.

Forças e comprimentos de ligação

2.83 Com base nas estruturas de Lewis, coloque as seguintes moléculas ou íons na ordem *decrescente* de comprimento de ligação: (a) a ligação CO em CO, CO_2, CO_3^{2-}; (b) a ligação SO em SO_2, SO_3, SO_3^{2-}; (c) a ligação CN em HCN, CH_2NH, CH_3NH_2. Explique seu raciocínio.

2.84 Com base nas estruturas de Lewis, coloque as seguintes moléculas ou íons na ordem *decrescente* de comprimento de ligação: (a) a ligação NO em NO, NO_2, NO_3^-; (b) a ligação CC em C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6; (c) a ligação CO em CH_3OH, CH_2O, CH_3OCH_3. Explique seu raciocínio.

2.85 Use a informação da Fig. 2.21 para estimar o comprimento (a) da ligação NN na hidrazina, H_2NNH_2; (b) da ligação CO no CO_2; (c) das ligações CO e CN na ureia, $OC(NH_2)_2$; (d) da ligação NN no hidreto de nitrogênio, HNNH.

2.86 Use a informação da Figura 2.21 para estimar o comprimento (a) da ligação CO no formaldeído, H_2CO; (b) da ligação CO no dimetil-éter, CH_3OCH_3; (c) da ligação CO no metanol, CH_3OH; (d) da ligação CS no metanotiol, CH_3SH.

2.87 Use os raios covalentes da Fig. 2.21 para calcular os comprimentos de ligação das seguintes moléculas. Explique as tendências dos valores calculados. (a) CF_4; (b) SiF_4; (c) SnF_4.

2.88 Em qual dos compostos você espera a ligação CN mais forte? (a) $NHCH_2$, (b) NH_2CH_3, ou (c) HCN? Explique.

Exercícios integrados

2.89 Escreva a estrutura de Lewis, incluindo estruturas de ressonância quando apropriado, de (a) íon oxalato, $C_2O_4^{2-}$ (existe uma ligação C—C com dois átomos de oxigênio ligados a cada átomo de carbono); (b) BrO^-; (c) íon acetileto, C_2^{2-}. Dê a carga formal de cada átomo.

2.90 Escreva três estruturas de Lewis do íon isocianato, CNO^-, que seguem a regra do octeto (incluindo a estrutura mais importante). Diga qual das três é a mais importante e explique sua escolha.

2.91 Desenhe as estruturas de ressonância do ânion trimetileno-metano, $C(CH_2)_3^{2-}$, no qual um carbono central liga-se a três grupos CH_2 (os grupos CH_2 são chamados de metileno).

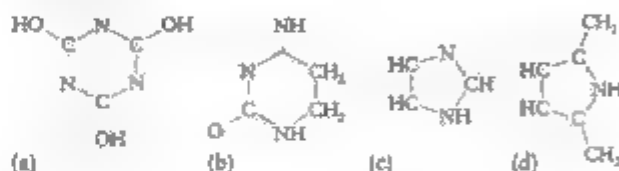
2.92 Mostre como pode ocorrer ressonância nos seguintes íons orgânicos: (a) íon acetato, $CH_3CO_2^-$; (b) íon enolato, $CH_2COCH_3^-$, que tem uma estrutura de ressonância com uma ligação dupla C═C e um grupo O^- ligados ao carbono central; (c) cátion alila, $CH_2CHCH_2^+$; (d) íon amidato, CH_3CONH^- (os átomos O e N estão ligados ao segundo átomo de C).

2.93 O fósforo branco é feito de moléculas tetraédricas de P_4, em que cada átomo de P está ligado a outros três átomos de P. Dê a estrutura de Lewis desta molécula. Será que ela obedece à regra do octeto?

2.94 O íon ciclo-pentadienila $C_5H_5^-$ é um ânion comum em química orgânica, que forma complexos muito estáveis com cátions de metais. O ânion é obtido pela remoção de um próton do ciclo-pentadieno, C_5H_6, com uma base forte. A molécula tem um anel de cinco carbonos, dos quais quatro se ligam a somente um hidrogênio cada um e um se liga a dois hidrogênios. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do ciclo-pentadieno. Será que existem formas de ressonância dessa molécula? (b) O íon $C_5H_5^-$ é um anel plano de cinco átomos de carbono com um hidrogênio ligado a cada átomo de carbono. Desenhe a estrutura de Lewis do $C_5H_5^-$. Quantas estruturas de ressonância você pode desenhar para esse ânion?

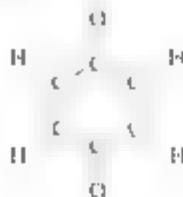
2.95 Karl Christe sintetizou e caracterizou, em 1999, um sal do cátion N_5^+, no qual cinco átomos de N são ligados em uma cadeia longa. Este cátion é a primeira espécie que contém unicamente nitrogênio a ser isolada em mais de 100 anos. Dê a estrutura de Lewis mais importante desse íon, incluindo todas as estruturas de ressonância equivalentes. Calcule as cargas formais de todos os átomos.

2.96 Dê a estrutura de Lewis mais importante de cada uma das seguintes moléculas cíclicas (que foram desenhadas sem as ligações duplas). Mostre todos os pares isolados e as cargas formais diferentes de zero. Se existem formas de ressonância equivalentes, desenhe-as.

(a) (b) (c) (d)

2.97 Um princípio importante em química é a *analogia isolobular*. Esse princípio muito simples estabelece que fragmentos químicos com estruturas de orbitais de valência semelhantes podem substituir uns aos outros em moléculas. Assim, C—H e Si—H são fragmentos isolobulares, cada um deles com três elétrons com os quais podem formar ligações além da ligação com H. Uma série isolobular de moléculas poderia ser HCCH, HCSiH e HSiSiH. Da mesma forma, um par isolado de elétrons pode ser usado para substituir uma ligação, logo é isolobular com C—H, com o par isolado substituindo a ligação C—H. O conjunto isolobular aqui é HCCH, HCN e NN. (a) Desenhe as estruturas de Lewis das moléculas HCCH, HCSiH, HSiSiH, HCN e NN. (b) Use o princípio isolobular e desenhe as estruturas de Lewis de moléculas baseadas na estrutura do benzeno, C_6H_6, nas quais um ou mais grupos CH são substituídos por átomos de N.

2.98 O esqueleto do cátion tropílio, $C_7H_7^+$, é um anel de sete átomos de carbono, com um átomo de hidrogênio ligado a cada carbono. Complete a estrutura colocando as ligações múltiplas nas posições adequadas. Estruturas de ressonância são possíveis. Desenhe todas que puder. Determine a ordem de ligação de C—C.

2.99 A quinona, $C_6H_4O_2$, é uma molécula orgânica que tem a estrutura dada abaixo. Ela pode ser reduzida ao ânion $C_6H_4O_2^{2-}$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do produto da redução. (b) Com base nas cargas formais derivadas das estruturas de Lewis, diga

que átomos da molécula têm mais carga negativa? (c) Se dois prótons são adicionados ao produto da redução, a que átomos eles provavelmente se ligam?

2.100 No ar, o radical NO reage com O_2. Qual é o produto mais provável da reação? Responda à questão desenhando as estruturas de Lewis dos reagentes e produtos.

2.101 Os números atômicos (Z), configurações eletrônicas e número de elétrons desemparelhados de cinco íons estão na tabela abaixo. Suponha que todos os elétrons desemparelhados têm spins paralelos. Indique, nos cinco casos, o símbolo do elemento, a carga e o estado de energia (isto é, se é um estado fundamental ou um estado excitado).

Z	Configuração	Nº de elétrons desempar.	Elemento	Carga	Estado de energia
26	$[Ar]3d^6$	4			
52	$[Kr]4d^{10}5s^2$ $5p^3 6s$	2			
16	$[Ne]3s^2 3p^6$	0			
39	$[Kr]4d^1$	1			
30	$[Ar]4s^2 3d^8$	2			

2.102 Os números atômicos (Z), configurações eletrônicas e número de elétrons desemparelhados de cinco íons estão na tabela abaixo. Suponha que todos os elétrons desemparelhados têm spins paralelos. Indique, nos cinco casos, o símbolo do elemento, a carga e o estado de energia (isto é, se é um estado fundamental ou um estado excitado).

Z	Configuração	Nº de elétrons desempar.	Elemento	Carga	Estado de energia
38	[Kr]5p	1			
45	[Kr]4d	3			
43	[Kr]4d 5s	6			
8	[Ne]	0			
21	[Ar]3d 4s	2			

2.103 Desenhe a estrutura de Lewis mais importante das seguintes moléculas. Mostre todos os pares isolados e as cargas formais. Desenhe todas as fórmulas de ressonância equivalentes. (a) HONCO; (b) H_2CSO; (c) H_2CNN; (d) ONCN

2.104 Determine as cargas formais dos átomos em (a) CN^-; (b) CNO^-; (c) N_3^-.

2.105 (a) Mostre que as energias de rede são inversamente proporcionais à distância entre os íons em MX (M = metal alcalino, X = íons halogeneto), lançando em gráfico as energias de rede de KF, KCl e KI contra as distâncias internucleares, d_{M-X}. As energias de rede de KF, KCl e KI são 826, 717 e 645 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Use os raios iônicos encontrados no Apêndice 2D para calcular d_{M-X}. Será que a correlação é boa? Você deve usar um programa gerador de gráficos padrão para construir o gráfico. Ele gera uma equação para a reta e calcula um coeficiente de correlação. (b) Estime a energia de rede do KBr a partir de seu gráfico. (c) Encontre um valor experimental para a energia de rede do KBr na literatura e compare esse valor com o calculado em (b). Eles concordam?

2.106 (a) Verifique se as energias de rede dos iodetos de metais alcalinos são inversamente proporcionais às distâncias entre os íons em MI (M = metal alcalino), construindo o gráfico das energias de rede dados abaixo contra as distâncias internucleares d_{M-I}.

Iodeto de metal alcalino	Energia de rede (kJ·mol^{-1})
LiI	759
NaI	700
KI	645
RbI	632
CsI	601

Use os raios iônicos que estão no Apêndice 2D para calcular d_{M-I}. Será que a correlação é boa? Será que um ajuste melhor seria obtido lançando as energias de rede contra $(1 - d^*/d)/d$, como sugerido pela equação de Born-Meyer? Você deve usar um programa gerador de gráficos padrão para construir o gráfico. Ele gera uma equação para a reta e calcula um coeficiente de correlação. (b) A partir dos raios iônicos dados no Apêndice 2D e do gráfico obtido em (a), estime a energia de rede do iodeto de prata. (c) Compare os resultados de (b) com o valor experimental 886 kJ·mol^{-1}. Se eles não concordarem, explique o desvio.

2.107 Um radical comum, biologicamente ativo, é o radical pentadienila, RCHCHCHCHCHR', no qual os carbonos formam uma cadeia longa, incluindo R e R', que podem ser vários grupos orgânicos, em cada extremidade. Desenhe três estruturas de ressonância desse composto mantendo a valência quatro do carbono.

2.108 Esquematize, qualitativamente, as curvas de energia potencial da ligação NN de N_2H_4, N_2 e N_2F_2 em um gráfico. Explique por que a energia no mínimo de cada curva não é a mesma.

2.109 O tálio e o oxigênio formam dois compostos com as seguintes características:

	Composto I	Composto II
Percentagem de massa de Tl	89,49%	96,23%
Ponto de fusão	717°C	300°C

(a) Determine as fórmulas químicas dos dois compostos. (b) Determine o número de oxidação do tálio em cada composto. (c) Suponha que os compostos são iônicos e escreva a configuração eletrônica de cada íon tálio. (d) Use os pontos de fusão para decidir que composto tem mais caráter covalente em suas ligações. O que você encontrou é consistente com o que você esperaria a partir da capacidade de polarização dos dois cátions?

2.110 Quão próximas são as escalas de eletronegatividade de Mulliken e de Pauling? (a) Use a Eq. 6 para calcular as eletronegatividades de Mulliken de C, N, O e F. Use os valores em kJ·mol^{-1} das Figs 1.50 e 1.54 e divida cada valor por 230 kJ·mol^{-1} para fazer a comparação. (b) Lance em gráfico ambos os conjuntos de eletronegatividades em função do número atômico (use o mesmo gráfico). (c) Que escala é mais periódica (depende mais consistentemente da posição na Tabela Periódica)?

2.111 O íon perclorato, ClO_4^-, é descrito por estruturas de ressonância. (a) Desenhe as estruturas de ressonância que contribuem para o híbrido de ressonância e, com apoio em argumentos que envolvem cargas formais, identifique as estruturas mais prováveis. (b) O comprimento médio de uma ligação Cl—O simples é 172 pm e o de uma ligação Cl=O dupla é 140 pm. O comprimento da ligação Cl—O do íon perclorato é, experimentalmente, 144 pm para todas as quatro ligações. Identifique as estruturas mais prováveis do íon perclorato a partir desse dado experimental. (c) Qual é o número de oxidação do cloro no íon perclorato? Use o número de oxidação para identificar a estrutura de Lewis mais provável. Suponha que os pares isolados pertencem ao átomo a que eles estão ligados, mas que todos os elétrons partilhados de ligações pertencem ao átomo do elemento mais eletronegativo. (d) Será que essas três maneiras de atacar o problema dão resultados coerentes? Justifique sua opinião.

2.112 Diga que ligação absorve luz de maior ou menor comprimento de onda e explique sua escolha. C—H ou C—Cl. Consulte a Técnica Principal 1, que segue estes exercícios.

2.113 Os espectros de infravermelho mostram uma absorção característica da deformação axial da ligação C—H do grupo metila (—CH_3) em 3,38 μm e do grupo alquinila (—C≡C—H) em 3,1 μm. Que ligação C—H é mais rígida (tem a maior constante de força, k), imaginando que os átomos que vibram têm as mesmas massas efetivas? Consulte a Técnica Principal 1, que segue estes exercícios.

2.114 Os espectros vibracionais são, com frequência, tão complexos que a atribuição de uma absorção determinada a uma dada ligação é difícil. Uma forma de confirmar que uma atribuição está correta é usar a substituição isotópica seletiva. Assim, podemos substituir um átomo de hidrogênio por um átomo de deutério. Se a deformação axial de *ferro-hidreto* (Fe—H) ocorre em 1950 cm^{-1}, em que energia essa vibração ocorre, aproximadamente, para um composto em que o hidrogênio foi substituído por deutério? Consulte a Técnica Principal 1, que segue estes exercícios.

2.115 Certos gases, chamados de gases de estufa, contribuem para o aquecimento global porque absorvem radiação infravermelha. Somente moléculas com momentos de dipolo ou moléculas não polares que sofrem distorções momentâneas (como CO_2, veja a Figura 2 na Técnica Principal 1, que segue estes exercícios) podem absorver radiação infravermelha. Quais dos seguintes gases, que ocorrem naturalmente na atmosfera, podem funcionar como gases de estufa? (a) CO; (b) O_2; (c) O_3; (d) SO_2; (e) N_2O; (f) Ar.

2.116 Um dos seguintes compostos não existe. Use estruturas de Lewis para identificá-lo. (a) C_2H_2, (b) C_2H_4, (c) C_2H_6; (d) C_2H_8

2.117 O ozônio da estratosfera nos protege da radiação perigosa ao absorver radiação ultravioleta do Sol. Compare as distâncias de ligação nas moléculas de ozônio e oxigênio. (a) Existem uma ou duas distâncias de ligação diferentes no ozônio? (b) Em que moléculas as ligações são mais longas?

2.118 No estado sólido, o enxofre é, às vezes, encontrado na forma de anéis de seis átomos. (a) Desenhe uma estrutura de Lewis válida para S_6. (b) É possível ocorrer ressonância em S_6? Se a resposta for positiva, desenhe uma das estruturas de ressonância.

2.119 Isômeros estruturais são moléculas que têm a mesma fórmula, mas nas quais os átomos estão ligados em ordem diferente. Dois isômeros do difluoreto de dienxofre S_2F_2 são conhecidos. Em ambos, os dois átomos de S estão ligados um ao outro. Em um dos isômeros, cada átomo de S está ligado a um átomo de F. No outro isômero, ambos os átomos de F estão ligados a um dos átomos de S. (a) Em ambos os isômeros, o comprimento da ligação S—S é aproximadamente 190 pm. As ligações S—S desses isômeros é simples, ou elas têm algum caráter de ligação dupla? (b) Desenhe duas estruturas de ressonância para cada isômero. (c) Use considerações de carga formal para decidir qual das duas estruturas de ressonância é a mais favorável. Suas conclusões são coerentes com a distância S—S dada acima?

2.120 Os compostos iônicos têm, em geral, pontos de ebulição mais elevados e pressões de vapor mais baixas do que os compostos covalentes. Prediga que composto em cada par tem a pressão de vapor mais baixa na temperatura normal: (a) Cl_2O ou Na_2O; (b) $InCl_3$ ou $SbCl_3$; (c) LiH ou HCl; (d) $MgCl_2$ ou PCl_3

Ligações com a química

2.121 Os óxidos de nitrogênio são poluentes comuns, gerados por motores a combustão interna e por usinas de eletricidade. Eles não somente contribuem para os problemas respiratórios provocados pelo ar poluído, como também atingem a estratosfera e ameaçam a camada de ozônio que protege a Terra de radiação perigosa.

(a) A energia de ligação do NO é 632 kJ·mol^{-1} e a de cada ligação N—O em NO_2 é 469 kJ·mol^{-1}. Use estruturas de Lewis e as energias de ligação médias da Tabela 2.4 para explicar as diferenças entre as energias de ligação nas duas moléculas e o fato de que as energias de ligação das duas ligações de NO_2 são iguais.

(b) O comprimento de ligação no NO é 115 pm. Use a Fig. 2.21 para predizer o comprimento de uma ligação simples e de uma ligação dupla entre o nitrogênio e o oxigênio. Use a Tabela 2.5 para estimar o comprimento de uma ligação tripla entre o nitrogênio e o oxigênio. Prediga a ordem de ligação no NO a partir do comprimento da ligação e explique a diferença com os valores calculados.

(c) Quando o NO no ar poluído reage com NO_2, forma-se uma ligação entre os dois átomos de N. Desenhe a estrutura de Lewis de cada reagente e do produto e indique a carga formal de cada átomo.

(d) O NO_2 do ar poluído também reage com NO_3 para formar um produto em que o átomo de O está entre os dois átomos de N. Desenhe a estrutura de Lewis do produto mais provável e indique a carga formal de cada átomo.

(e) Escreva a equação química balanceada da reação do produto da parte (d) com água para produzir um ácido. O ácido produzido age como um agente poluente secundário no meio ambiente. Dê um nome ao ácido.

(f) Se 4,05 g do produto da parte (d) reagem com água, como na parte (e), para produzir 1,00 L de solução ácida, qual será a concentração do ácido?

(g) Determine o número de oxidação do nitrogênio em NO, NO_2, e os produtos das partes (c) e (d). Quais dentre esses compostos você esperaria que fosse o agente oxidante mais potente?

TÉCNICA PRINCIPAL 1 Espectroscopia no infravermelho

Quando sentimos o calor do Sol na face, estamos respondendo à radiação de infravermelho, que viajou aproximadamente 150 milhões de quilômetros pelo espaço. Esta radiação estimula as moléculas de nossa pele a vibrar e células nervosas, especialmente adaptadas, detectam a vibração e a interpretam como "calor". O mesmo tipo de radiação é usado para identificar moléculas em amostras e determinar a força das ligações em moléculas.

A técnica

A *radiação de infravermelho* é a radiação eletromagnética de comprimentos de onda mais longos (baixas frequências) do que a luz vermelha. O comprimento de onda típico é aproximadamente 1.000 nm. Um comprimento de onda de 1.000 nm corresponde a uma frequência da ordem de 3×10^{14} Hz, comparável à frequência com que as moléculas vibram. Consequentemente, as moléculas podem absorver a radiação de infravermelho e excitar-se vibracionalmente, isto é, começam a vibrar.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra quando os átomos se aproximam e se afastam. Esse tipo de movimento é chamado de modo de "deformação axial" ou "estiramento". As moléculas poliatômicas também podem vibrar alterando os ângulos de ligação, que aumentam e diminuem periodicamente, o chamado modo de "deformação angular" ou "dobramento". A frequência com que a molécula vibra depende das massas de seus átomos e da rigidez de suas ligações. Moléculas em que os átomos são leves e unidos por ligações rígidas têm frequência vibracional mais alta do que as formadas por átomos pesados unidos por ligações flexíveis. As primeiras absorvem radiação de frequência mais alta do que a últimas. Os movimentos de deformação angular das moléculas tendem a ser menos rígidos do que os movimentos de deformação axial e, por isso, as vibrações de deformação angular absorvem energia, normalmente, em frequências mais baixas do que as vibrações de deformação axial. A rigidez das ligações é medida pela *constante de força, k*. Esta é a mesma constante da lei de Hooke para a força de restauração de uma mola: Hooke observou que a força de restauração é proporcional ao afastamento da mola de sua posição de repouso e escreveu

Força = $-k$ × deslocamento

Uma ligação rígida (como uma mola forte) experimenta uma força de restauração forte, mesmo para deslocamentos relativamente pequenos, logo, k é grande. Uma ligação flexível (como uma mola fraca) experimenta uma força de restauração fraca, mesmo para deslocamentos grandes, logo, o k associado é pequeno. Em geral, a constante de força é maior para deslocamentos de deformação axial em moléculas do que para movimentos de deformação angular. Não se deve confundir a rigidez de uma ligação com a energia da ligação, que é a energia necessária para romper a ligação. Em geral, entretanto, a força da ligação aumenta com a energia da ligação (Fig.1).

A frequência vibracional, ν (nu), de uma ligação entre dois átomos A e B de massas m_A e m_B é dada pela expressão

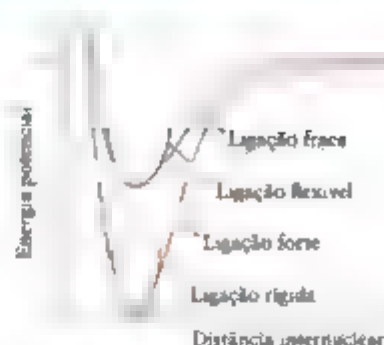



FIGURA 1 A energia de uma ligação é uma medida da profundidade do poço da curva de energia potencial. A rigidez da ligação — que governa as frequências vibracionais — é determinada pela inclinação da curva de energia potencial, isto é, a rapidez com que a energia potencial aumenta quando a ligação é estendida ou comprimida.

A quantidade μ (mu) é chamada de *massa efetiva* (ou "massa reduzida") da vibração molecular. Como já vimos, a frequência é maior para ligações rígidas (k grande) e massas atômicas baixas (μ pequeno). Isso significa que podemos medir a rigidez das ligações pela medida das frequências de vibração de uma molécula, isto é, a medida das frequências (ou comprimentos de onda) em que ela absorve radiação de infravermelho.

Na prática, o espectro de absorção vibracional de uma molécula é medido usando-se um espectrômetro de infravermelho. A fonte da radiação de infravermelho é um filamento quente e o comprimento de onda é selecionado pela difração da radiação em uma rede: a interferência* construtiva resulta em radiação intensa em uma dada direção para cada ângulo da rede. Quando o ângulo da rede é alterado, radiação de vários comprimentos de onda passa por ela e, em seguida, atinge a amostra. O feixe é dividido em dois, uma parte passa pela amostra e a outra por um branco. Mede-se a intensidade relativa dos dois feixes no detector e a redução da intensidade é registrada. O resultado é um espectro no qual ocorrem vales nos comprimentos de onda da radiação absorvida pela amostra.

Modos normais e moléculas poliatômicas

Uma molécula não linear com N átomos pode vibrar de $3N - 6$ modos diferentes. Uma molécula linear pode vibrar de $3N - 5$ modos diferentes. O número de modos de vibração de uma molécula aumenta rapidamente com o número de átomos. Uma molécula de água, com N = 3, pode vibrar de 3 modos diferentes, mas a molécula de benzeno, com N = 12, pode vibrar de 30 modos diferentes. Algumas das vibrações do benzeno correspondem à expansão e contração do anel, algumas ao alongamento, e outras à flexão e ao dobramento. Cada modo no qual a molécula pode vibrar é chamado de *modo normal*. Assim, dizemos que o benzeno tem 30 modos normais de vibração. Cada modo normal tem uma frequência que depende

* A interferência é discutida em mais detalhes na Técnica Principal 3, após o Capítulo 5.

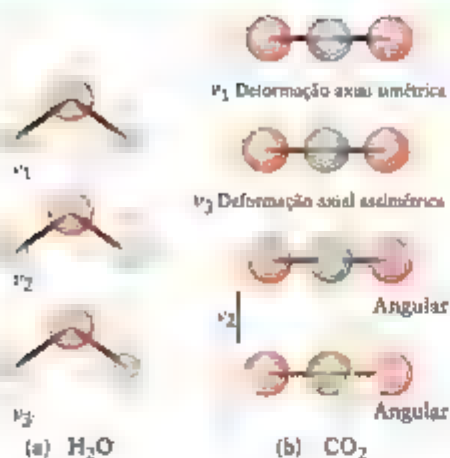



FIGURA 2 (a) Os três modos normais de vibração de H_2O. Dois desses modos envolvem principalmente os movimentos de deformação axial das ligações, mas o modo ν_2 envolve principalmente a deformação angular. (b) Os quatro modos normais de vibração de CO_2. Os dois primeiros correspondem às deformações axiais simétrica e assimétrica e, os dois últimos, às deformações angulares perpendiculares uma à outra.

de maneira complexa das massas dos átomos que se movem durante a vibração e das constantes de força associadas com os movimentos envolvidos (Fig. 2).

Exceto em casos simples, é muito difícil predizer o espectro de absorção no infravermelho de moléculas poliatômicas, porque cada um dos modos tem frequência de absorção característica e não uma única frequência, como as moléculas diatômicas. Entretanto, alguns grupos, como o anel benzeno ou o grupo carbonila, têm frequências características e sua presença pode ser normalmente detectada no espectro. Assim, o espectro de infravermelho pode ser usado para identificar a espécie presente em uma amostra pelo exame das bandas de absorção características associadas a vários grupos. A Figura 3 mostra um exemplo e sua análise.

Ajuda a identificação o fato de que a molécula tem, comumente, uma série complexa de bandas de absorção em uma determinada faixa de comprimentos de onda. Essa *região de impressão digital* do espectro também é difícil de analisar detalhadamente, mas sua presença permite reconhecer a substância por comparação do espectro com uma coleção de espectros.

Exercícios relacionados: 2.112 a 2.115

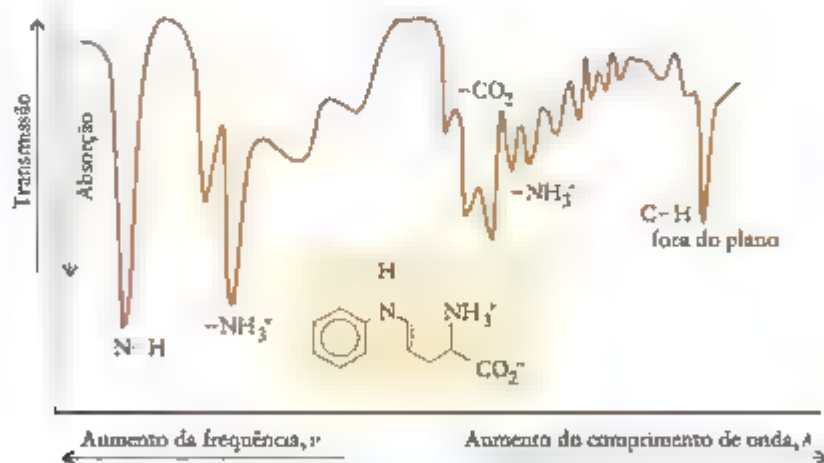



FIGURA 3 Espectro de um aminoácido no infravermelho, com a identificação dos grupos que contribuem para algumas das bandas.

QUADRO [illegible] Fronteiras da química: Fármacos obtidos por projeto e descoberta

A procura por novos fármacos depende não somente da capacidade dos químicos orgânicos de sínteses, mas também de biólogos, etnobotânicos e pesquisadores médicos. Como existem muitos milhões de compostos, tomaria um tempo muito longo começar com os elementos e combiná-los de diferentes maneiras para, então, testá-los. Em vez disso, os químicos normalmente começam pela *descoberta de um novo fármaco*, isto é, pela identificação e modificação de fármacos promissores que já existem, ou pelo *planejamento racional de fármacos*, isto é, a identificação das características de uma enzima, vírus, bactéria ou parasita, e o projeto de novos compostos que interajam com eles.

No descobrimento de um novo fármaco, o químico normalmente começa pela investigação de compostos que já mostraram ter algum valor medicinal. Um bom caminho é a identificação de um *produto natural*, um composto orgânico encontrado na natureza, do qual se conhecem as características curativas. A Natureza é o melhor de todos os químicos de sínteses, com bilhões de compostos que se adequam a diferentes necessidades. O desafio é encontrar compostos que têm propriedades curativas. Essas substâncias podem ser encontradas de diferentes maneiras: aleatoriamente, a partir de uma coleção "cega" de amostras que serão testadas, ou a partir de coleções de amostras específicas, identificadas por curandeiros locais como tendo efeitos medicinais.

A observação das propriedades das plantas e dos animais pode guiar a procura aleatória. Como exemplo, se certas frutas permanecem frescas enquanto outras estragam ou secam, podemos esperar que as primeiras contenham agentes fungicidas. Um exemplo é a coleta de tunicados e esponjas no Caribe. Os químicos colhem as amostras mergulhando de barcos utilizados para a pesquisa (veja a Fig. F1). As amostras são testadas para atividades antivirais e antitumorais em laboratórios químicos instalados nesses barcos. O medicamento antiviral didemnina-C e o anticancerígeno briostatina 1 foram descobertos em organismos marinhos.

A rota guiada normalmente envolve o teste de um número menor de amostras porque o químico trabalha com um curandeiro local – antigos conhecimentos guiando a química moderna. Frequentemente um etnobotânico, especialista nas plantas utilizadas pelos curandeiros, junta-se ao grupo de pesquisa. Esse processo economiza tempo para os cientistas e pode beneficiar os curandeiros e suas tribos. Medicamentos que foram descobertos dessa maneira incluem muitos fármacos contra o câncer e a malária, assim como agentes anticoagulantes, antibióticos e medicamentos para o coração e o sistema digestivo.

Uma vez determinadas as fórmulas empírica e molecular do composto ativo, é necessário definir suas fórmulas estruturais. Nesse ponto, inicia-se o trabalho de síntese. O químico pode identificar compostos de valor medicinal no material e encontrar uma maneira de *sintetizá-los*, ou seja, prepará-los no laboratório, para que estejam disponíveis em grandes quantidades.

No planejamento racional de um novo medicamento, os químicos começam com o tumor ou o organismo que se intenciona erradicar com o fármaco. Virtualmente, todo o procedimento em células vivas depende de *enzimas* específicas, proteínas muito grandes com formas específicas. Normalmente existe um *sítio ativo* na enzima, ao qual somente certas moléculas podem ter acesso e reagir. Se a enzima que controla o crescimento do parasita ou bactéria puder ser identificada e sua estrutura for conhecida, é possível projetar compostos que tenham acesso a seu sítio ativo e bloqueiem as reações. Os químicos que seguem essa rota começam pela identificação de enzimas-chave da bactéria ou parasita. Depois, eles determinam sua estrutura molecular. Programas de computador são utilizados para desenhar e planejar moléculas com estruturas que se ajustem ao sítio ativo. Os novos compostos são sintetizados e seus efeitos benéficos e colaterais são testados.

Uma bióloga de campo examina uma planta em uma floresta tropical da América do Sul. A planta sintetiza produtos químicos que serão investigados por seu valor medicinal.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

Apesar de todos os medicamentos já existentes, é sempre muito grande a necessidade de agentes quimioterápicos específicos, com poucos efeitos colaterais. Está, correntemente, em desenvolvimento a investigação de um grande número de produtos naturais e o desenho racional de novos agentes terapêuticos. A seleção de boas moléculas para o desenvolvimento de fármacos dentre o enorme número de compostos disponíveis precisa ser otimizada.

Exercícios relacionados: 3.75 e 3.94

Leitura complementar: D. Hart, "Designer drugs," *Science Spectra*, no. 8, 1997, p. 52. J. Staunton and K. Weissman, "Medicines from nature," *The New Chemistry*, edited by N. Hall (Cambridge: Cambridge University Press, 2000), pp. 199-213. R. P. Szuromi, V. Vinson, and E. Marshall, "Rethinking drug discovery," *Science*, vol. 303, p. 1795 (March 19, 2004). I. Paterson and E. A. Anderson, "The renaissance of natural products as drug candidates," *Science*, vol. 310, p. 451 (October 21, 2005).

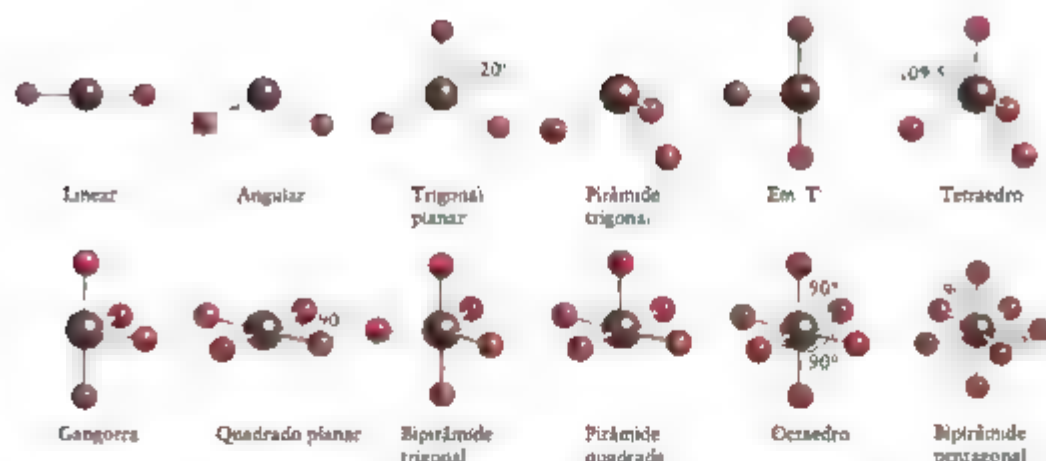



FIGURA 3.1 Nomes das formas de moléculas simples e seus ângulos de ligação. Os pares isolados não foram incluídos porque não são levados em consideração na identificação das formas das moléculas.

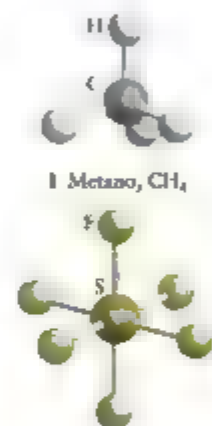
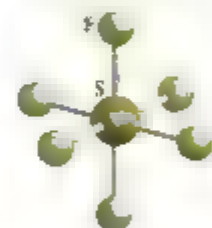
3.1 Modelo VSEPR básico

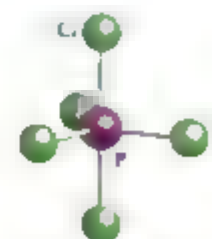
Começaremos por moléculas simples formadas por um átomo central ao qual se unem os demais átomos. Muitas dessas moléculas têm a forma das figuras geométricas apresentadas na Figura 3.1. Assim, CH_4 (1) é um tetraedro, SF_6 (2) é um octaedro e PCl_5 (3) é uma bipirâmide trigonal. Em muitos casos, os **ângulos de ligação**, isto é, os ângulos entre as linhas retas que unem os núcleos ao átomo central, são fixados pela simetria da molécula. Esses ângulos de ligação estão mostrados na Fig. 3.1. Assim, o ângulo HCH de CH_4 é 109,5° (o "ângulo do tetraedro"), os ângulos FSF de SF_6 são 90° e 180° e os ângulos ClPCl do PCl_5 são 90°, 120° e 180°. Os ângulos de ligação de moléculas que não são determinados pela simetria têm de ser determinados experimentalmente. O ângulo de ligação HOH da molécula angular H_2O, por exemplo, é, experimentalmente, igual a 104,5°, e o ângulo HNH da molécula NH_3, uma pirâmide trigonal, é 107°. A principal técnica experimental para determinar os ângulos de ligação de moléculas pequenas é a espectroscopia, especialmente as espectroscopias rotacional e vibracional. A difração de raios X é usada para moléculas maiores.

As estruturas de Lewis que encontramos no Capítulo 2 são representações em duas dimensões das ligações entre os átomos — sua conectividade — e, exceto nos casos mais simples, não traduzem o arranjo dos átomos no espaço. O **modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência** (modelo VSEPR) amplia a teoria da ligação química de Lewis para explicar as formas das moléculas, adicionando regras que explicam os ângulos de ligação. O modelo baseia-se na idéia de que, como os elétrons se repelem, os pares de elétrons de ligação tendem a se afastar o máximo possível. Especificamente:

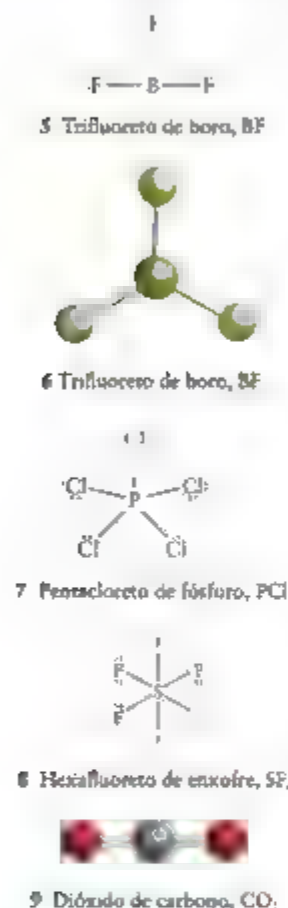
> **Regra 1** As regiões de altas concentrações de elétrons (ligações e pares isolados do átomo central) se repelem e, para reduzir essa repulsão, elas tendem a se afastar o máximo possível, mantendo a mesma distância do átomo central (Fig. 3.2).

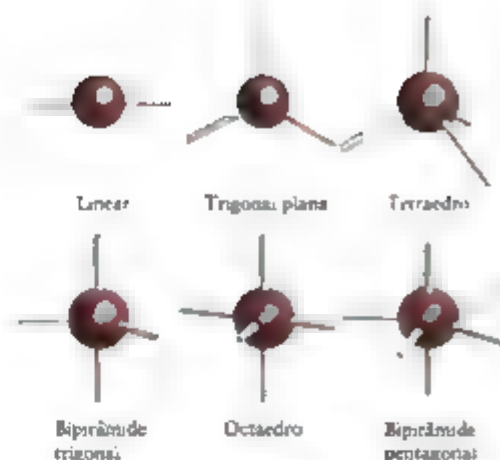
Tendo identificado o arranjo que localiza os pares de elétrons na posição "mais distante" (ligações e pares isolados do átomo central), que é chamado de **arranjo dos elétrons** na molécula, determinamos a posição dos *átomos* e identificamos a forma da molécula, dando-lhe um nome de acordo com as formas da Fig. 3.1. Note que para nomear a forma da molécula consideramos apenas a posição dos átomos, ignorando os pares isolados que possam estar presentes no átomo central, mesmo que eles afetem a forma.

$BeCl_2$ é uma molécula com apenas dois átomos ligados ao átomo central. A estrutura de Lewis é :Cl—Be—Cl: e não existem pares isolados de elétrons no átomo central. A posição na qual os pares ligantes estão o mais afastados possível é quando eles se encontram em lados opostos do átomo de Be e o arranjo dos elétrons é linear. Os átomos de Cl estão, portanto, em lados opostos do átomo de Be e o modelo VSEPR prediz a forma linear para a molécula de $BeCl_2$, com um ângulo de ligação igual a 180° (4). Essa forma é confirmada experimentalmente.

1 Metano, CH_4

2 Hexafluoreto de enxofre, SF_6

A idéia do modelo VSEPR foi primeiro explorada pelos químicos ingleses Nevil Sidgwick e Herbert Powell e desenvolvida pelo químico canadense Ronald Gillespie.

3 Pentacloreto de fósforo, PCl_5

4 Cloreto de berílio, $BeCl_2$

FIGURA 3.2 Posições, de duas a sete, das regiões de alta concentração de elétrons (átomos e pares isolados) ao redor de um átomo central. Essas regiões são representadas por linhas retas que partem do átomo central. Use este diagrama para identificar o arranjo dos elétrons de uma molécula e depois use a Fig. 3.1 para identificar sua forma a partir da localização dos átomos. O arranjo de bipirâmide pentagonal, com sete regiões, não é único: vários arranjos têm mais ou menos a mesma energia.

5 Trifluoreto de boro, BF_3

6 Trifluoreto de boro, BF_3

A molécula do trifluoreto de boro, BF_3, tem a estrutura de Lewis mostrada em (5). Existem três pares ligantes no átomo central e nenhum par isolado. De acordo com o modelo VSEPR, para ficarem o máximo possível afastados, os três pares ligantes têm de estar nos vértices de um triângulo equilátero. O arranjo de elétrons é trigonal planar. Como um átomo de flúor liga-se a um dos pares de elétrons, a molécula BF_3 é trigonal planar (6) e os três ângulos FBF são iguais a 120°, um arranjo também confirmado experimentalmente.

O metano, CH_4, tem quatro pares ligantes no átomo central. Para ficarem o mais afastados possível, os quatro pares devem estar em um arranjo tetraédrico em torno do átomo C. Como o arranjo de elétrons é tetraédrico e um átomo de H liga-se a cada um dos pares de elétrons, espera-se que a molécula seja tetraédrica (veja 1), com ângulos de ligação 109,5°. A experiência confirma essa forma.

7 Pentacloreto de fósforo, PCl_5

Na molécula de pentacloreto de fósforo, PCl_5 (7), existem cinco pares ligantes e nenhum par isolado no átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os cinco pares e os átomos a que eles se ligam devem estar afastados o máximo possível, em um arranjo de bipirâmide trigonal (veja a Fig. 3.2). Nesse arranjo, três átomos estão nos cantos de um triângulo equilátero e os outros dois, acima e abaixo do plano formado pelo triângulo (veja 3). Essa estrutura tem três ângulos de ligação diferentes. Os ângulos de ligação do plano equatorial são iguais a 120°, o ângulo entre os átomos axiais e equatoriais é 90° e o ângulo axial ClPCl é 180°. Esta estrutura também é confirmada experimentalmente.

8 Hexafluoreto de enxofre, SF_6

A molécula de hexafluoreto de enxofre, SF_6, tem seis átomos ligados ao átomo central S, que não tem pares isolados (8). De acordo com o modelo VSEPR, o arranjo de elétrons é octaédrico, com quatro pares nos vértices de um quadrado planar e os dois outros pares acima e abaixo do plano do quadrado (veja a Fig. 3.2). Um átomo de F está ligado a cada par de elétrons e prediz-se uma molécula octaédrica. Os ângulos de ligação são iguais a 90° ou 180° e todos os átomos de F são equivalentes.

9 Dióxido de carbono, CO_2

Todos os seis átomos terminais são equivalentes em uma molécula octaédrica regular.

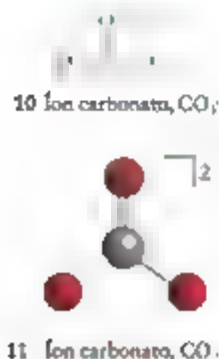
A segunda regra do modelo VSEPR diz respeito ao tratamento de ligações múltiplas:

Regra 2 Não existe distinção entre ligações simples ou múltiplas: uma ligação múltipla é tratada como uma só região de alta concentração de elétrons.

10 Íon carbonato, CO_3^{2-}

Em outras palavras, os dois pares de elétrons de uma ligação dupla permanecem juntos e repelem outras ligações ou pares isolados como se fossem uma unidade. Os três pares de elétrons de uma ligação tripla também ficam juntos e agem como uma única região de alta concentração de elétrons. Assim, a molécula de dióxido de carbono, O=C=O, tem estrutura semelhante à da molécula de $BeCl_2$, mesmo com as ligações duplas (9). Uma das estruturas de Lewis do íon carbonato, CO_3^{2-}, é mostrada em (10). Os dois pares de elétrons da ligação dupla são tratados como uma unidade e a forma resultante (11) é trigonal planar. Como cada ligação, simples ou múltipla, age como uma unidade, para contar o número de regiões de alta concentração de elétrons, basta contar o número de átomos ligados ao átomo central e adicionar o número de pares isolados.

11 Íon carbonato, CO_3^{2-}

Quando existe mais de um átomo central, as ligações de cada átomo são tratadas independentemente. Como exemplo, para predizer a forma de uma molécula de eteno (etileno),

$CH_2{=}CH_2$, consideramos cada átomo de carbono separadamente. Da estrutura de Lewis (12), notamos que cada átomo de carbono tem três átomos ligados e nenhum par isolado. O arranjo ao redor de cada átomo de carbono é, então, trigonal planar. Assim, podemos predizer que os ângulos HCH e HCC estarão próximos de 120° (13). Essa predição é confirmada pela experiência (os valores medidos são 117° e 122°, respectivamente).

H H

C = C

H H

12 Eteno, C_2H_4

13 Eteno, C_2H_4

EXEMPLO 3.1

Predição da forma de uma molécula que não tem pares isolados no átomo central

Prediga a forma de uma molécula de etino (acetileno), HC≡CH.

PLANEJE Escreva a estrutura de Lewis e identifique o arranjo dos pares de elétrons ao redor de cada átomo "central" (neste caso, os dois átomos C). Trate cada ligação múltipla como uma única unidade. Identifique a forma da molécula (se necessário, consulte a Figura 3.2).

RESOLVA

Escreva a estrutura de Lewis da molécula.

H—C≡C—H

Identifique o arranjo de elétrons em volta de cada átomo "central".

Linear. Cada átomo de C liga-se a dois outros átomos (um átomo de H e um de C) e não existem pares isolados.

Identifique o arranjo dos átomos ao redor de cada átomo de C.

Linear. A molécula também é linear.

Teste 3.1A Prediga a forma da molécula do pentafluoreto de arsênio, AsF_5.

[*Resposta:* Bipirâmide trigonal]

Teste 3.1B Prediga a forma da molécula do formaldeído, CH_2O.

14 Íon nitrato, NO_3^-

Lembre-se de que as regiões em vermelho indicam um potencial elétrico negativo (acúmulo de elétrons) e as regiões azuis indicam um potencial positivo (deficiência de elétrons).

15 Íon nitrato

Como, no modelo VSEPR, tratamos ligações simples e múltiplas como equivalentes, não importa que estruturas de Lewis contribuem para a estrutura de ressonância que estamos considerando. Embora possamos, por exemplo, escrever várias estruturas de Lewis diferentes para o íon nitrato, todas elas terão três regiões de concentração de elétrons ao redor do átomo central, N, e espera-se, para qualquer uma delas, uma estrutura trigonal planar (14). Este resultado, isto é, que as três ligações N—O são equivalentes, é confirmado experimentalmente porque as três têm o mesmo comprimento e os três ângulos de ligação são idênticos. Ele é também confirmado pelo cálculo: um diagrama elpot (um mapa de potencial eletrostático, Seção C) mostra a simetria da distribuição eletrônica calculada (15). A equivalência das três ligações é o que se esperaria de um híbrido de ressonância.

Ponto para pensar: Será que você poderia apresentar a teoria VSEPR sem ter de recorrer às estruturas de Lewis?

De acordo com o modelo VSEPR, as regiões de alta concentração de elétrons se posicionam de forma a ficar o mais afastadas possível. Os pares de elétrons de uma ligação múltipla são tratados como uma única unidade. A forma da molécula é identificada pela posição relativa de seus átomos.

16 Íon sulfito, SO_3^{2-}

3.2 Moléculas com pares de elétrons isolados no átomo central

Para ajudar a predição da forma das moléculas, usaremos a "fórmula VSEPR" geral, AX_nE_m, para identificar as diferentes combinações de átomos e pares isolados ligados ao átomo central. Façamos A representar um átomo central, X, um átomo ligado; e E, um par isolado. A molécula BF_3, que contém três átomos de flúor ligados e nenhum par isolado em B, é um exemplo de uma espécie AX_3. O íon sulfito, SO_3^{2-} (16), que tem um par de elétrons isolados, é um exemplo de espécie AX_3E. As moléculas que têm a mesma fórmula VSEPR têm essencialmente o mesmo arranjo de elétrons e a mesma forma. Assim, ao reconhecer a fórmula, podemos predizer imediatamente a forma (mas não necessariamente o valor numérico preciso dos ângulos de ligação que não são governados pela simetria).

Se não existirem pares isolados no átomo central (uma molécula AX_n), cada região de alta concentração de elétrons tem um átomo ligado e a forma é a mesma do arranjo de elétrons. Se pares isolados de elétrons estão presentes, a forma da molécula é diferente da do arranjo de elétrons, porque somente as posições dos átomos ligados são levadas em consideração na determinação da forma. As quatro regiões de alta concentração de elétrons em SO_3^{2-} estarão suficientemente afastadas se adotarem o arranjo tetraédrico (veja a Fig. 3.2). Todavia, a *forma* do íon é determinada somente pela localização dos átomos. Como três dos vértices do tetraedro estão ocupados pelos átomos e um é ocupado pelo par isolado, o íon SO_3^{2-} é uma pirâmide trigonal (17). A regra a lembrar é:

17 Íon sulfito, SO_3^{2-}

> **Regra 3** Todas as regiões de densidade eletrônica elevada, pares de elétrons isolados e ligantes, são incluídas na descrição do arranjo de elétrons. Todavia, *somente as posições dos átomos são consideradas quando descrevemos a forma de uma molécula.*

18 Dióxido de nitrogênio, NO_2

19 Dióxido de nitrogênio, NO_2

Um elétron desemparelhado também é uma região de alta densidade de elétrons e deve ser tratado como um par isolado na determinação da forma da molécula. Assim, radicais como NO_2 têm um elétron não ligante. Logo, NO_2 (18) tem um arranjo trigonal planar de elétrons (incluindo o elétron desemparelhado de N), mas sua forma é angular (19).

EXEMPLO 3.2

Predição da forma de uma molécula com pares isolados no átomo central

Prediga (a) o arranjo dos elétrons e (b) a forma da molécula trifluoreto de nitrogênio, NF_3.

Antecipe A fórmula lembra a da amônia, NH_3, que é uma pirâmide trigonal; logo, podemos suspeitar que NF_3 também seja uma pirâmide trigonal.

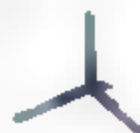
PLANEJE Para o arranjo dos elétrons, desenhe a estrutura de Lewis e use o modelo VSEPR para decidir como os pares ligantes e os pares isolados se arranjam ao redor do átomo central (nitrogênio) (se necessário, consulte a Figura 3.2) (b) Identifique a forma da molécula a partir do arranjo dos átomos, como na Figura 3.1.

RESOLVA

Desenhe a estrutura de Lewis.

Conte as ligações e os pares isolados do átomo central.
O átomo central N tem um par de elétrons e três ligações correspondendo a quatro regiões de alta densidade de elétrons.

Determine o arranjo de elétrons.

Tetraédrico

Identifique a forma considerando apenas os átomos.

Os três átomos ligados a N formam uma pirâmide trigonal.

Observe que normalmente o par de elétrons não é mostrado explicitamente quando as estruturas moleculares são desenhadas.

Avalie As medidas espectroscópicas confirmam a predição de que a molécula NF_3 é uma pirâmide trigonal. O valor experimental do ângulo de ligação é 102°.

Teste 3.2A Prediga (a) o arranjo dos elétrons e (b) a forma da molécula IF_5.

[***Resposta:*** (a) Octaedro; (b) pirâmide quadrada]

Teste 3.2B Prediga (a) o arranjo de elétrons e (b) a forma da molécula SO_2.

Até agora, tratamos os pares de elétrons como equivalentes a átomos, mas isto é assim mesmo? Prevemos, por exemplo, que o arranjo dos elétrons do íon SO_3^{2-} é tetraédrico e, por isso, deveríamos esperar ângulos OSO de 109,5°. No entanto, sabe-se experimentalmente que, embora o íon sulfito tenha estrutura de pirâmide trigonal, o ângulo de ligação é de apenas 106° (20). Dados experimentais como esses mostram que o modelo VSEPR, como foi descrito, é incompleto e deve ser melhorado.

20 Íon sulfito, SO_3^{2-}

Para explicar o fato de que os ângulos de ligação em moléculas com pares isolados são geralmente menores do que o esperado, o modelo VSEPR trata os pares isolados como exercendo maior repulsão do que os pares de ligação. Em outras palavras, o par isolado empurra os átomos ligados ao átomo central uns contra os outros. Uma possível explicação desse efeito é que a nuvem eletrônica de um par isolado ocupa um volume maior do que a de um par ligado (ou vários pares ligados, nas ligações múltiplas) que está preso a dois átomos, não a um (Fig. 3.11). Em resumo, o modelo VSEPR oferece predições razoáveis se adotarmos a seguinte regra:

Regra 4 A repulsão é exercida na ordem par isolado-par isolado > par isolado-átomo > átomo-átomo.

Portanto, obtém-se a energia mais baixa quando os pares isolados estão em posições as mais afastadas possível. A energia também é mais baixa se os átomos ligados ao átomo central estiverem afastados dos pares isolados, ainda que isso os aproxime uns dos outros.

Nosso modelo melhorado ajuda a explicar o ângulo de ligação do íon sulfito, AX_3E. Os pares de elétrons adotam um arranjo tetraédrico ao redor do átomo S. No entanto, o par isolado exerce uma forte repulsão sobre os elétrons ligantes, forçando-os a se aproximar. Como resultado desse ajuste de posições, o ângulo OSO se reduz do ângulo 109,5°, do tetraedro regular, para os 106° observados experimentalmente. Note que, embora o modelo VSEPR possa predizer a direção da distorção, ele não pode predizer sua extensão. Podemos predizer que, em qualquer espécie AX_3E, o ângulo XAX será menor do que 109,5°, mas não podemos predizer o valor real, que deve ser medido experimentalmente ou calculado resolvendo-se a equação de Schrödinger numericamente em um computador.

FIGURA 3.11 Uma explicação possível do maior efeito de repulsão dos pares isolados em comparação com os elétrons de ligação é um par isolado está menos preso do que os pares ligantes e ocupa um volume maior. Os pares ligantes e seus átomos se afastam dos pares isolados para reduzir a repulsão.

Teste 3.3A (a) Dê a fórmula VSEPR da molécula NH_3. Prediga (b) o arranjo de elétrons e (c) a forma.

[***Resposta:*** (a) AX_3E; (b) tetraédrica; (c) pirâmide trigonal (21, L.P. = par isolado), ângulo HNH inferior a 109,5°]

Teste 3.3B (a) Dê a fórmula VSEPR de um íon ClO_2^-. Prediga (b) o arranjo de elétrons e (c) a forma.

21 Amônia, NH_3

A **Regra 4** permite predizer a posição que o par isolado ocupa. Assim, o arranjo dos elétrons de uma molécula ou íon AX_4E, como o IF_4^+, é uma bipirâmide trigonal, mas existem duas posições possíveis para o par isolado. Um **par isolado axial** encontra-se no eixo da

FIGURA 3.4 (a) Um par isolado na posição axial está próximo de três átomos equatoriais, enquanto (b) na posição equatorial, ele está próximo somente de dois átomos. O último arranjo é mais favorável.

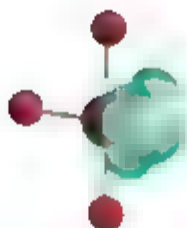



FIGURA 3.5 Dois pares isolados em uma molécula AX_3E_2 adotam posições equatoriais e se afastam ligeiramente um do outro. Como resultado, a molécula tem a forma aproximada de um T.

FIGURA 3.6 Arranjo quadrado planar dos átomos em uma molécula AX_4E_2; os dois pares isolados estão mais distantes quando se encontram em lados opostos do átomo central.

22 Ozônio, O_3

23 Íon nitrito, NO_2^-

24 Dióxido de enxofre, SO_2

25 $InCl_4$

molécula, onde ele repele fortemente três pares de elétrons. Entretanto, um **par isolado equatorial** encontra-se no equador da molécula, no plano perpendicular ao eixo desta, onde ele repele fortemente dois pares de elétrons (Fig. 3.4). A evidência experimental para essa diferença em repulsão é o fato de que a distância de ligação do P—Cl axial no PCl_5 é 219 pm, mas a distância de ligação do P—Cl equatorial é somente 204 pm. Por isso, obtém-se menor energia quando o par isolado está na posição equatorial, produzindo uma molécula com forma de balanço. Uma molécula AX_3E_2, como ClF_3, também tem um arranjo de bipirâmide trigonal de pares de elétrons, mas dois dos pares são pares isolados. Esses dois pares estarão o mais afastados possível se ocuparem duas das três posições equatoriais, porém, um pouco mais afastados um do outro. O resultado é uma molécula em forma de T (Fig. 3.5). Agora, vejamos uma molécula AX_4E_2, que tem um arranjo octaédrico dos pares de elétrons, dois dos quais são pares isolados. Os dois pares estarão mais distantes se estiverem em posições opostas, levando a uma molécula em um arranjo quadrado planar (Fig. 3.6).

As moléculas que têm a mesma fórmula VSEPR têm sempre a mesma forma, embora os ângulos de ligação possam ser um pouco diferentes. Por exemplo, O_3 é uma espécie AX_2E (O—O—O). Ele tem um arranjo de elétrons trigonal planar e uma forma molecular angular (22). O íon nitrito, NO_2^-, tem a mesma fórmula geral $(O—N—O)^-$ e a mesma forma (23). O mesmo ocorre com o dióxido de enxofre, SO_2 (O—S—O) (24). Ocorrem exceções, às vezes, quando a diferença de energia entre duas estruturas possíveis é pequena. Assim, por exemplo, a energia de uma estrutura AX_4E quadrado-planar é ligeiramente maior do que a de uma estrutura AX_4E em balanço, e algumas espécies AX_4E, como o íon $InCl_4$, são uma pirâmide quadrada (25). Exceções das regras VSEPR também são encontradas para átomos tão grandes que os pares de elétrons isolados não afetam a forma da molécula. Por exemplo, o íon $SeCl_6^{2-}$ é octaédrico, mesmo com o átomo de Se contendo um par isolado além de ligações para os seis átomos.

CAIXA DE FERRAMENTAS 3.1 Como usar o modelo VSEPR

BASE CONCEITUAL

Regiões de alta concentração de elétrons – ligações e pares isolados de um átomo central de uma molécula – se rearranjam de modo a reduzir as repulsões mútuas.

PROCEDIMENTO

O procedimento geral para predizer a forma de uma molécula é o seguinte.

Etapa 1 Determine quantos átomos e pares de elétrons e pares isolados estão presentes no átomo central escrevendo a estrutura de Lewis da molécula.

Etapa 2 Identifique o arranjo de elétrons, incluindo pares isolados e átomos e tratando uma ligação múltipla como se fosse uma ligação simples (veja a Fig. 3.2).

Etapa 3 Localize os átomos e identifique a forma molecular (de acordo com a Figura 3.1). A forma molecular descreve apenas as posições dos átomos e não os pares isolados.

Etapa 4 Permita que a molécula se distorça até que os pares isolados fiquem o mais distantes possível uns dos outros e dos pares ligantes. A repulsão age na seguinte ordem:

Par isolado-par isolado > par isolado-átomo > átomo-átomo

O Exemplo 3.3 mostra como usar este procedimento.

EXEMPLO 3.3

Predição da forma de uma molécula

Prediga a forma da molécula de tetrafluoreto de enxofre, SF_4.

PLANEJE Use o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 3.1.

RESOLVA

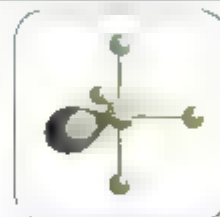
Etapa 1 Desenhe a estrutura de Lewis.

Como estamos olhando o átomo central, não há necessidade de mostrar os pares de elétrons isolados dos átomos de F.

Etapa 2 Determine o arranjo de elétrons em torno do átomo central.

Cada átomo de F deveria ter três pares de elétrons isolados, deixando 5 regiões de alta densidade de elétrons (4 átomos e 1 par isolado) no átomo de S, logo, bipirâmide trigonal.

Etapa 3 Identifique a forma molecular, AX_4E.

Para minimizar as repulsões dos pares de elétrons, o par isolado ocupa uma posição equatorial. SF_4 tem a forma de um balanço.

Etapa 4 Permita distorções.

Os átomos se distanciam ligeiramente do par isolado.

Avalie A forma de balanço, ligeiramente torcido, é a encontrada experimentalmente.

Teste 3.4A Prediga a forma do íon I_3^-.

[*Resposta:* Linear]

Teste 3.4B Prediga a forma da molécula tetrafluoreto de xenônio, XeF_4.

Nas moléculas que têm pares isolados ou um elétron desemparelhado no átomo central, os elétrons de valência contribuem para o arranjo de elétrons em volta do átomo central, mas só os átomos ligados são considerados na identificação da forma. Os pares isolados distorcem a forma da molécula para reduzir as repulsões entre pares isolados e pares ligantes.

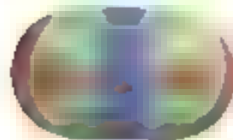
3.3 Moléculas polares

Vimos, na Seção 2.12, que uma *ligação* covalente polar, na qual os elétrons não estão igualmente distribuídos, tem momento de dipolo diferente de zero. Uma molécula polar é uma *molécula* com momento de dipolo diferente de zero. Uma molécula *diatômica* é polar se sua ligação for polar. Uma molécula de HCl, com sua ligação covalente polar ($^{\delta+}H—Cl^{\delta-}$), é uma molécula polar. Seu momento de dipolo, igual a 1,1 D, é típico de moléculas diatômicas polares (Tabela 3.1). Todas as moléculas diatômicas formadas por átomos de elementos diferentes têm alguma polaridade. Uma molécula apolar é uma molécula cujo momento de dipolo elétrico é igual a zero. Todas as moléculas diatômicas homonucleares, formadas por átomos do mesmo elemento, como O_2, N_2 ou Cl_2, são apolares devido a suas ligações apolares.

TABELA 3.1 Momentos de dipolo de moléculas selecionadas

Molécula	Momento de dipolo (D)	Molécula	Momento de dipolo (D)
HF	1,91	PH_3	0,58
HCl	1,08	AsH_3	0,20
HBr	0,80	SbH_3	0,12
HI	0,42	O_3	0,53
CO	0,12	CO_2	0
ClF	0,88	BF_3	0
NaCl*	9,00	CH_4	0
CsCl*	10,42	*cis*-CHCl=CHCl	1,90
H2O	1,85	*trans*-CHCl=CHCl	0
NH3	1,47		

*Para pares de íons na fase gás, não o sólido iônico.

26 Dióxido de carbono, CO_2

27 Dióxido de carbono, CO_2

28 Água, H_2O

29 *cis*-Dicloro-eteno, $C_2H_2Cl_2$

30 *trans*-Dicloro-eteno $C_2H_2Cl_2$

31 Tetracloro-metano, CCl_4

32 Tricloro-metano, $CHCl_3$

Uma molécula poliatômica pode ser apolar mesmo se suas ligações são polares. Assim, por exemplo, os dois momentos de dipolo ($^{\delta-}O{-}C{-}O^{\delta-}$) do dióxido de carbono, uma molécula linear, apontam para direções opostas e se cancelam (26). Como resultado, CO_2 é uma molécula apolar. Mesmo havendo regiões de carga positiva ou negativa no interior da molécula, o centro de carga positiva e o centro de carga negativa coincidem e a molécula é apolar. O diagrama de potencial eletrostático (27) ilustra essa conclusão. Como vimos na seção C, as cores mostram como a densidade eletrônica está distribuída na molécula. As regiões parcialmente positivas estão em azul e as regiões parcialmente negativas, em vermelho. No caso da água, ao contrário, os dois dipolos formam um ângulo de 104,5° entre si e não se cancelam. Por isso, H_2O é uma molécula polar (28). A polaridade é uma das razões pelas quais a água é um solvente tão bom para compostos iônicos.

Ponto para pensar: Será que você pode justificar esta última afirmação?

Como vimos ao comparar CO_2 e H_2O, a forma de uma molécula poliatômica define sua polaridade. O mesmo é verdade para moléculas mais complexas. Por exemplo, os átomos e as ligações são os mesmos no *cis*-dicloro-eteno (29) e no *trans*-dicloro-eteno (30), mas, neste último caso, as ligações C—Cl apontam para direções opostas e os dipolos que estão sobre as ligações C—Cl se cancelam. Assim, enquanto o *cis*-dicloro-eteno é polar, o *trans*-dicloro-eteno é apolar. Como os momentos de dipolo são direcionados, podemos tratar cada momento de dipolo de ligação como um vetor. A molécula como um todo será apolar se a soma vetorial dos momentos de dipolo das ligações for igual a zero.

Se os quatro átomos ligados ao átomo central de uma molécula tetraédrica forem iguais, como no tetracloro-metano (tetracloreto de carbono), CCl_4 (31), os momentos de dipolo se cancelam e a molécula é apolar. Entretanto, se um ou mais átomos terminais forem substituídos por átomos diferentes, como no tricloro-metano (clorofórmio), $CHCl_3$, ou por pares isolados, como no caso do NH_3, então os momentos de dipolo associados às ligações não são todos iguais e não se cancelam. Por isso, a molécula $CHCl_3$ é polar (32).

A Fig. 3.7 sumaria as formas das moléculas simples que fazem com que elas sejam polares ou apolares.

EXEMPLO 3.4

Predição do caráter polar de uma molécula

Diga se (a) uma molécula de trifluoreto de boro, BF_3, e (b) uma molécula de ozônio, O_3, são polares.

PLANEJE É preciso determinar, em cada caso, a forma da molécula utilizando o modelo VSEPR e, então, verificar se a simetria da molécula provoca o cancelamento dos momentos de dipolo associados às ligações. Se necessário, consulte a Figura 3.7.

Continua →

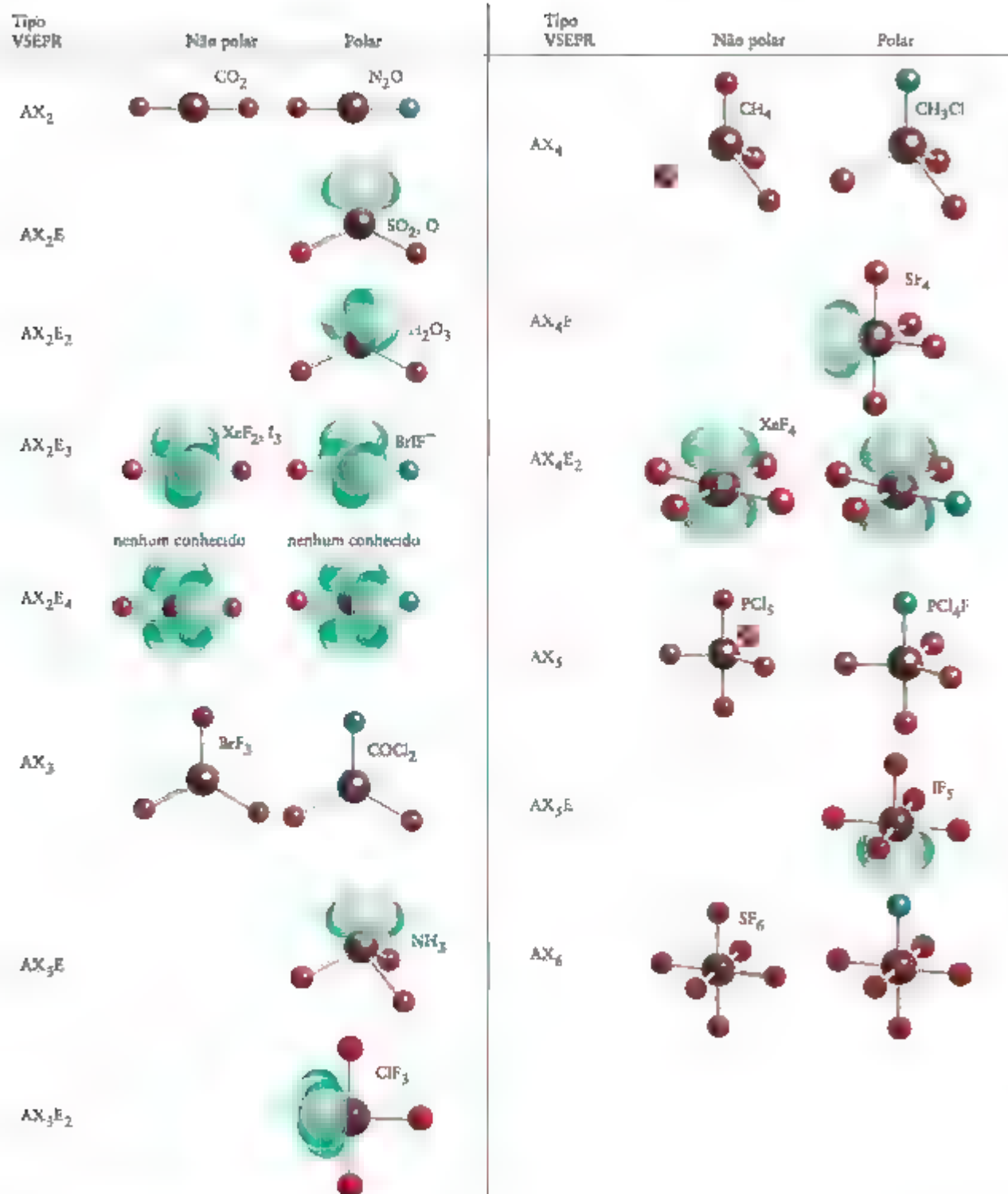



FIGURA 3.7 Arranjos de átomos que levam a moléculas polares e não polares. Na notação, A refere-se ao átomo central, X a um átomo ligado e E a um par isolado. Os átomos idênticos têm a mesma cor, e átomos ligados de cores diferentes são de elementos distintos. Os lobos verdes correspondem aos pares isolados de elétrons.

EXEMPLO 3.4 *Continuação*

RESOLVA

	BF_3	O
Desenhe a estrutura de Lewis.	F / F B F	O O O
Determine o arranjo de elétrons.		
Identifique a fórmula VSEPR	AX_3	AX_2E
Dê nomes às formas moleculares.	Trigonal planar	Angular
Identifique a polaridade.	Não polar: A simetria faz com que os três dipolos B-F se cancelem.	Polar: Os dipolos não se cancelam.

Avalie Este exemplo mostra que uma molécula poliatômica homonuclear (O_3) pode ser polar: a forma é mais importante do que a natureza dos átomos e O_3 é polar mesmo que os três átomos sejam de oxigênio. Neste caso, o átomo central de O tem densidade eletrônica diferente associada a ele, em contraste com os outros átomos de O: ele se liga a dois átomos de oxigênio enquanto os outros dois ligam-se a um só.

Teste 3.5A Verifique se estas moléculas são polares ou não polares: (a) SF_4, (b) SF_6.

[***Resposta:*** (a) Polar; (b) apolar]

Teste 3.5B Verifique se estas moléculas são polares ou não polares: (a) PCl_5, (b) IF

Uma molécula diatômica é polar se a ligação for polar. Uma molécula poliatômica é polar se tiver ligações polares orientadas no espaço, de maneira que os momentos de dipolo associados às ligações não se cancelem.

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

No modelo de Lewis das ligações químicas, cada par de elétrons ligantes está localizado entre dois átomos ligados, isto é, trata-se de um *modelo com os elétrons localizados*. Sa-

bemos, no entanto, a partir da dualidade onda-partícula do elétron (Seções 1.5-1.7), que a posição de um elétron em um átomo não pode ser descrita de forma precisa, mas somente em termos da probabilidade de encontrá-lo em algum lugar do espaço definido pelo orbital. O mesmo princípio se aplica aos elétrons nas moléculas, exceto que eles estão distribuídos por mais de um átomo.

A primeira descrição da ligação covalente em termos de orbitais atômicos foi feita por Walter Heitler, Fritz London, John Slater e Linus Pauling, no fim da década de 1920. Ela é chamada de **teoria da ligação de valência** (teoria VB). Essa teoria é um modelo quanto-mecânico da distribuição dos elétrons pelas ligações que ultrapassa a teoria de Lewis e o modelo VSEPR, e permite o cálculo numérico dos ângulos e dos comprimentos de ligação. Não vamos descrever a metodologia de cálculo, que é muito complicada, porém vamos examinar alguns conceitos qualitativos. Esses conceitos de ligação estão constantemente presentes na linguagem da química, logo é importante saber como aplicá-los.

3.4 Ligações sigma e pi

Comecemos com H_2, a molécula mais simples de todas. Examinemos os dois átomos de hidrogênio que a formam. Um átomo de hidrogênio no estado fundamental tem um elétron no orbital 1s. Na teoria da ligação de valência supomos que, quando os dois átomos H se aproximam, o par de elétrons 1s (descritos como ↑↓, como na discussão da estrutura atômica na Seção 1.10) e os orbitais atômicos se fundem (Fig. 3.8). A distribuição de elétrons resultante apresenta a forma de uma salsicha, tem densidade eletrônica acumulada entre os núcleos e é chamada de "ligação σ" (ligação sigma). Formalmente, uma **ligação σ** é simetricamente cilíndrica (é igual em todas as direções ao longo do eixo) e não tem um plano nodal contendo o eixo internuclear. A molécula de hidrogênio é mantida por uma ligação σ. A fusão dos dois orbitais atômicos é chamada de **superposição** de orbitais. Um ponto importante a ter em mente é que quanto maior for a superposição dos orbitais, mais forte é a ligação.

Animação 3.8

FIGURA 3.8 Quando os elétrons de spins opostos (representados como ↑ e ↓, em orbitais 1s de dois hidrogênios se emparelham e os orbitais s se superpõem, eles formam uma ligação σ, aqui representada pela superfície-limite da nuvem eletrônica. A nuvem tem simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear e se espalha sobre os dois núcleos. Nas ilustrações deste texto as ligações σ estão normalmente em azul.

Ligações semelhantes, do tipo σ, ocorrem nos halogenetos de hidrogênio. Assim, antes da combinação dos átomos H e F para formar o fluoreto de hidrogênio, um elétron desemparelhado do átomo de flúor ocupa um orbital $2p_z$ e o elétron desemparelhado do átomo de hidrogênio ocupa um orbital 1s. Esses são os dois elétrons que se emparelham para formar a ligação (33). O emparelhamento ocorre quando os orbitais que eles ocupam se superpõem e se fundem em uma nuvem que se espalha pelos dois átomos (Fig. 3.9). Quando vista de lado, a ligação resultante tem forma mais complicada do que a das ligações σ de H_2. No entanto, a ligação é muito semelhante — tem simetria cilíndrica e não tem planos nodais contendo o eixo internuclear — quando observada através do eixo internuclear (z). Assim, ela é também uma ligação σ. Todas as ligações covalentes *simples* são ligações σ.

A letra grega sigma, σ, é o equivalente de nossa letra s. Ela nos lembra que, olhando ao longo do eixo internuclear, a distribuição dos elétrons se parece com um orbital s.

33 Fluoreto de hidrogênio, HF

Por convenção, a direção da ligação define o eixo z.

Encontraremos um tipo diferente de ligação na molécula de nitrogênio, N_2. Existe um elétron desemparelhado em cada um dos três orbitais 2p de cada átomo (34). Todavia,

34 Nitrogênio, N_2

FIGURA 3.9 Uma ligação σ também pode ser formada pelo emparelhamento de elétrons de orbitais 1s e $2p_z$ (em que z é a direção do eixo internuclear). Os dois elétrons da ligação se espalham por toda a região do espaço ao redor da superfície-limite.

FIGURA 3.10 Uma ligação σ forma-se no emparelhamento de spins de elétrons em dois orbitais $2p_z$ de átomos vizinhos. Até o momento, estamos ignorando as interações de quaisquer orbitais $2p_x$ e $2p_y$, que também contêm elétrons desemparelhados mas não podem formar ligações σ. O par de elétrons pode estar em qualquer lugar da superfície mostrada no diagrama da parte inferior da figura. Note que o plano nodal do orbital p continua a existir na ligação σ.

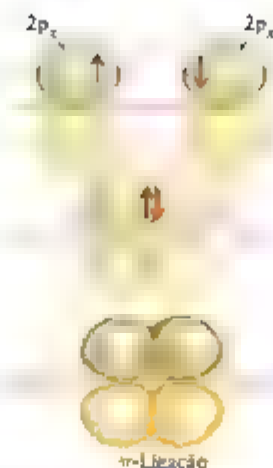



FIGURA 3.11 Uma ligação π forma-se quando elétrons de dois orbitais 2p se emparelham e a superposição se dá lateralmente. O diagrama do meio representa a densidade da nuvem de elétrons resultante; o diagrama inferior, a superfície-limite correspondente. Apesar da forma complicada da ligação, com dois lobos, ela é ocupada por um par de elétrons e conta como uma única ligação. Neste texto, as ligações π normalmente estão em amarelo.

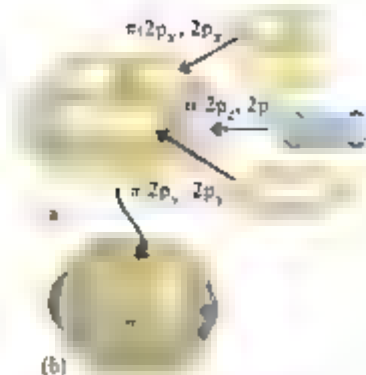



FIGURA 3.12 Padrão de ligação da molécula de nitrogênio, N_2. (a) Os dois átomos são mantidos juntos por uma ligação σ (em azul) e duas ligações π perpendiculares (em amarelo). (b) Quando as três ligações se juntam, as duas ligações π se fundem para formar uma longa nuvem em forma de biscoito ao redor da nuvem da ligação σ. A estrutura final cilíndrica lembra um cachorro-quente.

quando tentamos alinhá-los e formar três ligações, somente um dos três orbitais de cada átomo pode se superpor cabeça-cabeça para formar uma ligação σ (Fig. 3.10). Dois dos orbitais 2p de cada átomo ($2p_x$ e $2p_y$) são perpendiculares ao eixo internuclear e cada um deles contém um elétron desemparelhado (Fig. 3.11, parte superior). Quando esses elétrons, um de um cada orbital p de um átomo de N, se emparelham, seus orbitais só podem se sobrepor lado a lado. Esse tipo de superposição leva a uma "ligação π", uma ligação em que os dois elétrons estão em dois lobos, um de cada lado do eixo internuclear (Fig. 3.11, parte inferior). Mais formalmente, uma **ligação π** tem um único plano nodal sobre o eixo internuclear. Embora uma ligação π tenha densidade eletrônica nos dois lados do eixo internuclear, existe só *uma* ligação, na qual a nuvem de elétrons tem *dois* lobos, como acontece com o orbital p, que é um orbital com dois lobos. Em uma molécula com duas ligações π, como N_2, as densidades eletrônicas das duas ligações π se fundem e os dois átomos parecem rodeados por um cilindro de densidade eletrônica (Fig. 3.12).

A letra grega pi, π, é equivalente à nossa letra p. Quando olhamos ao longo do eixo internuclear, uma ligação π parece um par de elétrons em um orbital p.

Ponto para pensar: Como será que se forma uma ligação δ (uma ligação delta)?

Podemos generalizar estes exemplos para a descrição de espécies com ligações múltiplas, de acordo com a teoria da ligação de valência.

Uma **ligação simples** é uma ligação σ.
Uma **ligação dupla** é uma ligação σ mais uma ligação π.
Uma **ligação tripla** é uma ligação σ mais duas ligações π.

Existem algumas exceções para a regra sobre as ligações múltiplas: em alguns poucos casos, ambas as ligações de uma ligação dupla são do tipo π.

Teste 3.6A Quantas ligações σ e quantas ligações π existem em (a) CO_2 e (b) CO?

[*Resposta:* (a) Duas σ e duas π; (b) uma σ e duas π]

Teste 3.6B Quantas ligações σ e quantas ligações π existem em (a) NH_3 e (b) HCN?

Na teoria da ligação de valência, supomos que as ligações se formam quando elétrons desemparelhados de orbitais atômicos da camada de valência formam pares. Os orbitais atômicos que eles ocupam se superpõem cabeça-cabeça para formar ligações σ ou lateralmente para formar ligações π.

Animação 3.14

FIGURA 3.14 As ligações C—H do metano são formadas pelo emparelhamento de um elétron 1s do hidrogênio e um elétron de um dos quatro orbitais híbridos sp^3 do carbono. Portanto, a teoria dos orbitais de valência prediz quatro ligações σ equivalentes em um arranjo tetraédrico, o que é coerente com os resultados experimentais. O orbital sp^3 aparece como um contorno (veja a Fig. 3.13) e como uma superfície-limite.

tais híbridos sp^3 têm dois lobos, mas um dos lobos se estende além do orbital p original e o outro é mais curto. O fato de que os orbitais híbridos têm suas amplitudes concentradas em um lado do núcleo permite que eles se estendam e se superponham mais efetivamente com outros orbitais e, como resultado, formam ligações mais fortes do que se não ocorresse hibridação.

Agora temos condições de explicar as ligações do metano. No átomo hibridado com um elétron promovido, os quatro orbitais híbridos sp^3 podem formar um par com o elétron do orbital 1s de um hidrogênio. As superposições formam quatro ligações σ que apontam para os vértices de um tetraedro regular (Fig. 3.14). A descrição dada pela teoria da ligação de valência é, agora, coerente com o resultado experimental.

Quando existe mais de um átomo central na molécula, examinamos um átomo de cada vez e ajustamos a hibridação de cada átomo à forma predita por VSEPR. Assim, no etano, C_2H_6 (39), por exemplo, os dois átomos de carbono são considerados "centrais". De acordo com o modelo VSEPR, os quatro pares de elétrons de cada átomo de carbono assumem um arranjo tetraédrico. Esse arranjo sugere a hibridação sp^3 para os átomos de carbono, como no metano (veja a Fig. 3.14). Cada átomo de C tem um elétron desemparelhado em cada um dos quatro orbitais híbridos sp^3 e pode formar quatro ligações σ dirigidas aos vértices de um tetraedro regular. A ligação C—C é formada pelo emparelhamento dos spins de dois elétrons, um em cada orbital híbrido sp^3 de um átomo de C. Chamamos essa ligação de σ(C2sp^3,C2sp^3) para descrever sua composição. C2sp^3 significa um orbital híbrido composto por orbitais 2s e 2p de um átomo de carbono, e os parênteses mostram que orbitais de cada átomo estão se superpondo (Fig. 3.15). Cada ligação C—H é formada pelo pareamento do spin dos elétrons dos orbitais sp^3 restantes com um elétron do orbital 1s de um átomo de hidrogênio (representado por H1s). Essas ligações são representadas por σ(C2sp^3,H1s).

39 Etano, CH_3CH_3

Podemos estender essas idéias a moléculas, como a amônia, que têm um par isolado de elétrons no átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os quatro pares de elétrons de NH_3 estão em um arranjo tetraédrico, e podemos descrever o átomo de nitrogênio em termos de quatro orbitais híbridos sp^3. Como o nitrogênio tem cinco elétrons de valência, um desses orbitais híbridos terá dois elétrons (40). Os elétrons 1s dos três átomos de hidrogênio se emparelham com os três elétrons desemparelhados dos orbitais híbridos sp^3 remanescentes para formar três ligações σ N—H. *Sempre que um átomo em uma molécula tiver um arranjo tetraédrico de elétrons, diremos que ele está em hibridação* sp^3.

40 Amônia, NH_3

Animação 3.15

FIGURA 3.15 Descrição da molécula do etano, C_2H_6, utilizando a teoria da ligação de valência. Só são mostradas as superfícies-limite de duas das ligações. Cada par de átomos vizinhos está ligado por uma ligação σ formada pelo emparelhamento de elétrons dos orbitais H1s e dos orbitais híbridos C2sp^3. Todos os ângulos de ligação são 109,5° aproximadamente (o ângulo do tetraedro).

A promoção de elétrons só ocorrerá se o resultado for o abaixamento da energia provocado pela formação de novas ligações. Os orbitais híbridos são formados em um átomo para reproduzir o arranjo dos elétrons que é característico da forma experimental determinada para a molécula.

3.6 Outros tipos comuns de hibridação

Podemos utilizar diferentes esquemas de hibridação para descrever outros arranjos de pares de elétrons (Fig. 3.16). Assim, para explicar um arranjo trigonal planar como o do BF_3 e de cada átomo de carbono do eteno, misturamos um orbital s e dois orbitais p para produzir **três orbitais híbridos sp^2**:

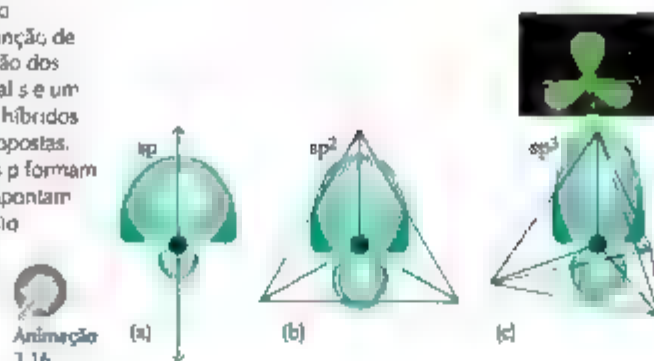
$$h_1 = s + 2^{1/2}p_y$$

$$h_2 = s + (\tfrac{3}{2})^{1/2}p_x - (\tfrac{1}{2})^{1/2}p_y$$

$$h_3 = s - (\tfrac{3}{2})^{1/2}p_x - (\tfrac{1}{2})^{1/2}p_y$$

Esses orbitais idênticos (que não estão normalizados nas expressões) estão em um plano e apontam para os vértices de um triângulo equilátero.

FIGURA 3.16 Três esquemas comuns de hibridação mostrados como superfícies de amplitude da função de onda e em termos da orientação dos orbitais híbridos. (a) Um orbital s e um orbital p formam dois orbitais híbridos sp que apontam em direções opostas. (b) Um orbital s e dois orbitais p formam três orbitais híbridos sp² que apontam para os vértices de um triângulo equilátero. (c) Um orbital s e três orbitais p formam três orbitais híbridos sp³ que apontam para os vértices de um tetraedro.

Animação 3.16

Um arranjo linear de pares de elétrons requer dois orbitais híbridos, então misturamos um orbital s com um orbital p para produzir dois **orbitais híbridos sp**:

$$h_1 = s + p \qquad h_2 = s - p$$

Esses dois (não normalizados) orbitais híbridos sp estão no mesmo eixo afastados por 180° e resultam em uma molécula linear. Este é o arranjo que vemos no CO_2.

Teste 3.7A Sugira uma estrutura com orbitais híbridos para BF_3.

[*Resposta:* Três ligações σ formadas a partir de híbridos B2sp² e orbitais F2p, em um arranjo trigonal planar]

Teste 3.7B Sugira uma estrutura com orbitais híbridos para cada átomo de carbono de etino, C_2H_2.

Alguns dos elementos do Período 3 e posteriores podem acomodar cinco pares de elétrons ou mais, como em PCl_5. Podemos imaginar um esquema de hibridação para descrever esses tipos de ligação usando os orbitais d do átomo central. Para explicar um arranjo de bipirâmide trigonal com cinco pares de elétrons, podemos utilizar um orbital d juntamente com os orbitais s e p do átomo. Os cinco orbitais resultantes são chamados de **orbitais híbridos sp³d** (Fig. 3.17).

São necessários seis orbitais para acomodar os seis pares de elétrons ao redor do átomo em um arranjo octaédrico, como em SF_6 e XeF_4; assim, é preciso usar dois orbitais d, além dos orbitais s e p, para obter seis **orbitais híbridos sp³d²** (Fig. 3.18). Esses orbitais idênticos apontam para os seis vértices de um octaedro regular.

A Tabela 3.2 resume as relações entre o arranjo de elétrons e o tipo de hibridação. Não importa quantos orbitais atômicos são misturados, o número de orbitais híbridos é sempre igual ao de orbitais atômicos utilizados.

N orbitais atômicos sempre produzem *N* orbitais híbridos.

Até agora, não vimos se os átomos terminais, como os átomos de cloro de PCl_5, são hibridados. Como eles só se ligam a um átomo, não podemos usar os ângulos de ligação para predizer esquemas de hibridação. Dados espectroscópicos e cálculos, porém, sugerem que os orbitais s e p dos átomos terminais participam das ligações e é razoável supor que seus

Animação 3.17

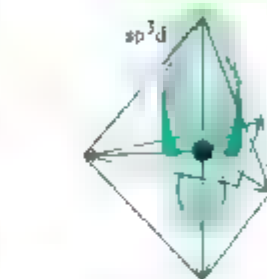
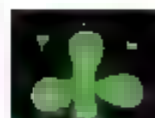



FIGURA 3.17 Um dos cinco orbitais híbridos sp³d e suas cinco direções que explicam o arranjo de bipirâmide trigonal dos pares de elétrons. O esquema de hibridação sp³d só pode ser aplicado quando existirem orbitais d disponíveis no átomo central.

Animação 3.18

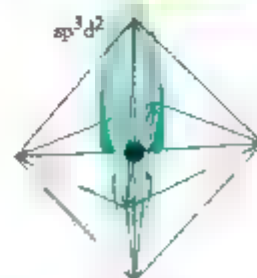
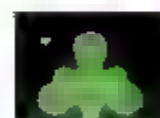



FIGURA 3.18 Um dos seis orbitais híbridos sp³d² e as seis direções que podem se formar quando orbitais d estão disponíveis e é preciso reproduzir um arranjo octaédrico de pares de elétrons.

TABELA 3.2 Hibridação e forma molecular*

Arranjo dos elétrons	Número de orbitais atômicos	Hibridação do átomo central	Número de orbitais híbridos
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp²	3
tetraédrico	4	sp³	4
bipirâmide trigonal	5	sp³d	5
octaédrico	6	sp³d²	6

* Outras combinações de orbitais s, p e d podem dar origem às mesmas formas ou a outras, mas as combinações da tabela são as mais comuns.

orbitais são hibridados. O modelo mais simples é imaginar que os três pares de elétrons e o par de elétrons da ligação estão em um arranjo tetraédrico e que os átomos de cloro ligam-se ao átomo de fósforo por orbitais híbridos sp^3

EXEMPLO 3.5

Identificar esquemas de hibridação

Qual é a hibridação do enxofre no tetrafluoreto de fósforo, PF_5?

Antecipe Para formar cinco ligações precisamos de cinco orbitais, o que sugere que um orbital d deve estar envolvido no esquema, além dos quatro orbitais s e p.

PLANEJE Escolha o esquema de hibridação de forma a descrever o arranjo de elétrons predito pelo modelo VSEPR, usando *N* orbitais atômicos para formar *N* orbitais híbridos.

SOLUÇÃO

Desenhe a estrutura de Lewis.

Determine o arranjo de elétrons ao redor do átomo central.

Bipirâmide trigonal

Descreva a forma da molécula.

Bipirâmide trigonal

Selecione o número de orbitais atômicos igual ao número de orbitais híbridos.

5

Construa os orbitais híbridos. Comece com o orbital s e, depois, adicione orbitais p e d.

sp d

Avalie Como predito, um orbital d é necessário para acomodar todos os elétrons de valência.

Teste 3.8A Descreva (a) o arranjo de elétrons, (b) a forma molecular e (c) a hibridação do cloro, o átomo central do trifluoreto de cloro.

[*Resposta:* (a) Bipirâmide trigonal; (b) forma de T; (c) sp^3d]

Teste 3.8B Descreva (a) o arranjo de elétrons, (b) a forma molecular e (c) a hibridação do átomo central do BrF_4^-

O esquema de hibridação é adaptado para descrever o arranjo de elétrons de uma molécula. A expansão do octeto implica o envolvimento de orbitais d.

3.7 Características das ligações múltiplas

Os átomos dos elementos do Período 2, C, N e O formam ligações duplas uns com os outros, entre si e, especialmente o oxigênio, com átomos de elementos de períodos posteriores. Entretanto, ligações duplas são raras entre os elementos do Período 3 e posteriores porque os átomos e, em consequência, as distâncias de ligações são muito grandes para que a superposição lateral dos orbitais p seja eficiente.

41 Carbono hibridado sp^2

Para descrever as ligações duplas carbono-carbono, utilizamos o modelo do eteno, $CH_2{=}CH_2$. Os dados experimentais indicam que os seis átomos do eteno estão em um plano, com ângulos de ligação HCH e CCH iguais a 120°. Esse ângulo sugere um arranjo trigonal planar para os elétrons e hibridação sp^2 para os átomos de C (41). Cada orbital híbrido do átomo C tem um elétron disponível para ligação. O quarto elétron de valência de cada átomo de C ocupa o orbital 2p, não hibridado, perpendicular ao plano formado pelos híbridos. Os dois átomos de carbono formam uma ligação σ por superposição de um orbital híbrido sp^2 de cada átomo. Os átomos de H formam ligações σ com os lobos remanescentes dos híbridos sp^2. Os elétrons dos dois orbitais 2p não hibridados formam uma ligação π por superposição lateral. A Fig. 3.19 mostra que a densidade de elétrons da ligação π encontra-se acima e abaixo do eixo C—C da ligação σ.

Animação 3.19

FIGURA 3.19 Uma vista do eteno (etileno), mostrando o esqueleto de ligações σ e a ligação π formada pela superposição lateral dos orbitais C2p não hibridados. A ligação dupla resiste a torções porque isso reduziria a superposição dos dois orbitais C2p e enfraqueceria a ligação π. Aqui a estrutura ligada se sobrepõe a um modelo de bolas e palitos.

No benzeno, os átomos de C e de H, a eles ligados, estão no mesmo plano e os átomos de C formam um anel hexagonal. Para descrever as ligações das estruturas de Kekulé do benzeno (Seção 2.8), é necessário usar, nos termos da teoria VB, orbitais híbridos que reproduzam os ângulos de ligação de 120° do anel hexagonal. Podemos, portanto, considerar os átomos de carbono hibridados em sp^2, como no eteno (Fig. 3.20). Existe um elétron em cada um dos três orbitais híbridos e um elétron no orbital 2p não hibridado, perpendicular ao plano dos híbridos. Os orbitais híbridos sp^2 de cada átomo de carbono se superpõem aos de seus vizinhos, resultando em seis ligações entre eles. O orbital híbrido sp^2 restante se superpõe a um orbital 1s do hidrogênio para formar seis ligações carbono-hidrogênio. Por fim, a superposição lateral do orbitais 2p de cada átomo de carbono resulta em uma ligação π com um dos vizinhos (Fig. 3.21). O resultado é que as ligações π correspondem às duas estruturas de Kekulé e a estrutura final é um híbrido de ressonância das duas. Essa ressonância garante que os elétrons das ligações π se espalhem por todo o anel (Fig. 3.22).

A presença de uma ligação dupla carbono-carbono influencia fortemente a forma da molécula porque impede a rotação de uma parte da estrutura em relação à outra. A ligação dupla do eteno, por exemplo, faz com que a molécula seja planar. A Figura 3.19 mostra que os dois orbitais se superpõem melhor se os dois grupos CH_2 estiverem no mesmo plano. Para que ocorresse rotação em torno da ligação dupla, a ligação π teria de se quebrar e se formar novamente.

As ligações duplas e sua influência sobre a forma das moléculas são extremamente importantes para os organismos vivos. São elas, por exemplo, que permitem que você possa

FIGURA 3.20 Esqueleto das ligações σ do benzeno. Os átomos de carbono têm hibridação sp^2, e o conjunto de orbitais híbridos tem os mesmos ângulos (120°) da molécula hexagonal. As ligações de um dos átomos de carbono estão em destaque na figura. As demais ligações são iguais.

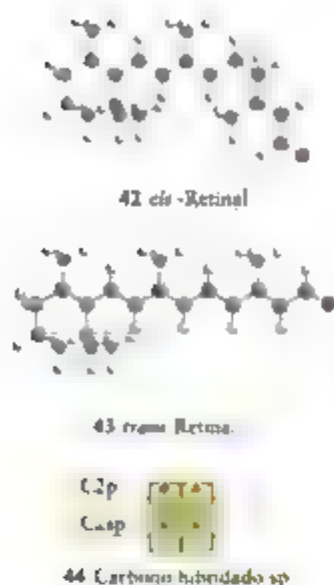
FIGURA 3.21 Os orbitais 2p não hibridados do carbono podem formar ligações π com qualquer um de seus vizinhos. Dois arranjos são possíveis, cada um correspondendo a uma estrutura de Kekulé diferente. A figura mostra uma das estruturas de Kekulé e as ligações π correspondentes.

Animação 3.22

FIGURA 3.22 Como resultado da ressonância entre duas estruturas como a da Fig. 3.21 (correspondendo à ressonância entre duas estruturas de Kekulé), os elétrons π formam uma nuvem dupla em forma de biscoito acima e abaixo do plano do anel.

42 *cis*-Retinal

43 *trans*-Retinal

44 Carbono hibridado sp

ler estas palavras. A visão depende da forma de uma molécula chamada retinal, que existe na retina do olho. O *cis*-retinal mantém-se rígido por força de suas ligações duplas (42). Quando a luz encontra o olho, ela excita um elétron da ligação π, indicada pela seta. A ligação dupla enfraquece e a molécula pode rodar em torno da ligação σ remanescente. Quando o elétron excitado retorna ao orbital original, a molécula é congelada na forma *trans* (43). Essa mudança de forma dispara um sinal que é transportado pelo nervo óptico até o cérebro, onde é interpretado como uma sensação de visão.

Vejamos, agora, os alquinos, hidrocarbonetos com ligações triplas. A estrutura de Lewis da molécula linear etino (acetileno) é H—C≡C—H. Uma molécula linear tem dois orbitais equivalentes em ângulos de 180° entre si, ou seja, a hibridação sp. Cada átomo de C tem um elétron em cada um dos dois orbitais híbridos sp e um elétron em cada um dos dois orbitais perpendiculares 2p, não hibridados (44). Os elétrons dos orbitais híbridos sp dos átomos C se emparelham e formam uma ligação σ carbono-carbono. Os elétrons dos orbitais híbridos sp remanescentes ligam-se aos elétrons 1s do hidrogênio para formar duas ligações σ carbono-hidrogênio. Os elétrons dos dois conjuntos de orbitais 2p perpendiculares têm superposição lateral e formam duas ligações π em planos perpendiculares. Como na molécula N_2, a densidade de elétrons das ligações π forma um cilindro em volta do eixo C—C. A Fig. 3.23 mostra o padrão da ligação resultante.

Ponto para pensar: Que forma os átomos de carbono ligados por uma ligação tripla dão às moléculas?

Podemos agora entender por que uma ligação dupla carbono-carbono é mais forte do que uma ligação simples carbono-carbono, porém mais fraca do que a soma de duas ligações simples (Seção 2.15), e por que uma ligação tripla carbono-carbono é mais fraca do que a soma de três ligações simples. Lembre-se de que uma ligação simples C—C é uma ligação σ e que as ligações adicionais de uma ligação múltipla são ligações π. Uma razão para a diferença em força está na superposição lateral dos orbitais p que é menor e mais fraca em uma ligação π do que a superposição ponta-ponta que leva a uma ligação σ. A superposição lateral também explica por que raramente são encontradas ligações duplas nos átomos dos elementos dos períodos posteriores ao Período 3. Os átomos são muito grandes para se sobreporem de maneira eficiente e formarem uma ligação.

FIGURA 3.23 Modelo de ligação do etino (acetileno). Os átomos de carbono têm hibridação sp e os dois orbitais p remanescentes de cada átomo de C formam duas ligações π. (a) O padrão resultante é bastante semelhante ao proposto para o nitrogênio (Fig. 3.12), com grupos C—H substituindo os dois átomos de N. (b) Embora os dois orbitais π sejam formados por orbitais p, a densidade total de elétrons tem simetria cilíndrica.

Animação 3.23

EXEMPLO 3.6

Explicação da estrutura de uma molécula que tem ligações múltiplas

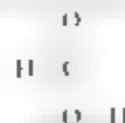
Explique a estrutura de uma molécula do ácido fórmico, HCOOH, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π. O átomo de C liga-se a um átomo de H, a um átomo de O terminal e a um grupo —OH.

Antecipe Como o átomo de C está ligado a três outros átomos, devemos esperar que seu esquema de hibridação seja sp^2 e que um orbital não hibridado permaneça.

PLANEJE Use o modelo VSEPR para identificar a forma da molécula e ache a hibridação coerente com a forma encontrada. Todas as ligações simples são ligações σ e as ligações múltiplas são ligações σ associadas a uma ou mais ligações π. Por fim, permita que as ligações σ e π se formem por superposição dos orbitais.

RESOLVA

Desenhe a estrutura de Lewis.

O
H—C
O—H

Use o modelo VSEPR para identificar o arranjo de elétrons em volta dos átomos centrais de C e de O.

O átomo de C está ligado a três átomos e não tem pares isolados, portanto, ele está em um arranjo trigonal planar. O átomo de O do grupo —OH tem duas ligações simples e dois pares de elétrons isolados, logo tem arranjo tetraédrico.

Identifique a hibridação e os ângulos de ligação

Átomo de C: trigonal planar, logo ângulos de 120°, hibridação sp^2. Átomo de O do grupo —OH: tetraédrico, logo ângulos próximos a 109,5°, hibridação sp^3.

Forme as ligações.

Uma ligação π forma-se por superposição do orbital p do átomo de C com o orbital p do átomo de O terminal.

Avalie Como predito, o esquema de hibridação é sp^2, deixando um orbital p não hibridado.

Teste 3.9A Descreva a estrutura da molécula do subóxido de carbono, C_3O_2, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π. Os átomos estão dispostos na ordem OCCCO.

[*Resposta:* Linear. Todos os ângulos de ligação têm 180°. Todos os átomos C têm hibridação sp, formando uma ligação σ e uma ligação π com cada átomo de C ou O adjacente.]

Teste 3.9B Descreva a estrutura da molécula de propeno, CH_3—CH=CH_2, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π.

Nas ligações múltiplas, um átomo forma uma ligação σ, usando um orbital híbrido sp ou sp², e uma ou mais ligações π, usando orbitais p não hibridados. A superposição lateral que produz uma ligação π restringe a rotação das moléculas, resulta em ligações mais fracas do que as ligações σ e impede que átomos com raios maiores formem ligações múltiplas.

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

A teoria de Lewis da ligação química foi brilhante, mas ela se baseou muito em suposições inspiradas em sua intuição química. Lewis não tinha como saber por que os pares de elétrons eram tão importantes para a formação de ligações covalentes. A teoria da ligação de valência explicou a importância do par de elétrons em termos do pareamento de spins, mas não pode explicar as propriedades de algumas moléculas. A teoria dos orbitais moleculares, que também se baseia na mecânica quântica e foi introduzida por Mulliken e Hund no fim da década de 1920, mostrou ser melhor para a descrição da ligação química: ela resolve todas as deficiências da teoria de Lewis e é mais fácil de usar nos cálculos do que a teoria da ligação de valência.

3.8 Limitações da teoria de Lewis

De acordo com a descrição de Lewis e com a teoria da ligação de valência, a molécula de oxigênio é um desafio. Para apreciá-lo, precisamos saber que as substâncias podem ser classificadas de acordo com seu comportamento em um campo magnético: uma **substância diamagnética** tende a se mover para fora de um campo magnético e uma **substância paramagnética** é uma substância que tende a se mover para dentro de um campo magnético. O diamagnetismo significa que todos os elétrons de uma molécula estão emparelhados; o paramagnetismo indica que a molécula tem elétrons desemparelhados (Quadro 3.2). De acordo com a descrição de Lewis e a teoria da ligação de valência, o O_2 deveria ser diamagnético. Mas, na verdade, ele é paramagnético (Fig. 3.24).

A teoria de Lewis também falha na descrição do composto diborano, B_2H_6, um gás incolor que se inflama em contato com o ar. O problema é que o diborano tem 12 elétrons de valência (três de cada átomo de B e um de cada átomo de H), mas para uma estrutura de Lewis seriam necessárias sete ligações, ou seja, 14 elétrons, para ligar os oito átomos! O diborano é um exemplo de um **composto deficiente em elétrons**, um composto com menos elétrons de valência do que os necessários para ser representado por uma estrutura de Lewis válida. A teoria de ligação de valência pode explicar as estruturas de compostos deficientes em elétrons em termos de ressonância, mas a explicação não é simples.

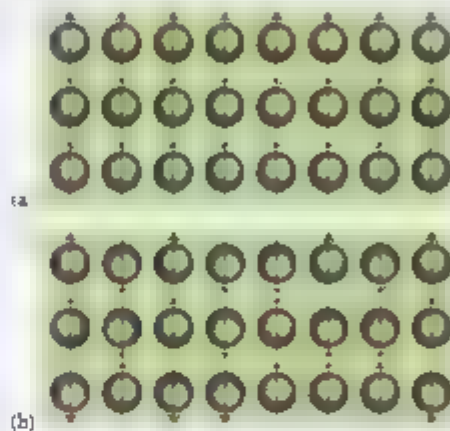
FIGURA 3.24 As propriedades paramagnéticas do oxigênio ficam evidentes quando oxigênio líquido é derramado entre os polos de um ímã. O líquido prende-se ao ímã em vez de fluir.

QUADRO 3.2 Como podemos saber... que os elétrons não estão emparelhados?

Os materiais comuns são normalmente diamagnéticos. A tendência de uma amostra do material de se afastar de um campo magnético pode ser medida suspendendo-se uma amostra longa e fina no braço de uma balança e colocando-a entre os polos de um eletroímã. Esse arranjo, que já foi a técnica mais usada para medir as propriedades magnéticas de materiais, é chamado de *balança de Gouy*. Quando o eletroímã é ligado, a amostra tende a subir para fora do campo e parece pesar menos do que na ausência do campo. O diamagnetismo é uma consequência do efeito do campo magnético sobre os elétrons da molécula. o campo força os elétrons a circularem através da estrutura nuclear. Como os elétrons são partículas carregadas, o movimento provoca o aparecimento de uma corrente elétrica na molécula. Essa corrente cria seu próprio campo magnético, que se opõe ao campo originalmente aplicado. A amostra tende a se afastar do campo para reduzir esse campo contrário.

Os compostos que têm elétrons desemparelhados são *paramagnéticos*. Eles tendem a mover-se na direção do campo magnético e podem ser identificados porque parecem pesar mais em uma balança de Gouy, quando um campo magnético é aplicado, do que quando ele está ausente. O paramagnetismo é devido ao spin dos elétrons, que se comportam como pequenas barras magnéticas que tendem a se alinhar com o campo aplicado. Quanto mais elétrons puderem se alinhar dessa forma, maior será a diminuição da energia; então, as amostras tendem a se mover em direção ao campo aplicado. O oxigênio é uma substância paramagnética porque tem dois elétrons desemparelhados, propriedade que é utilizada para detectar a concentração de oxigênio em incubadoras. Todos os radicais são paramagnéticos. Muitos compostos dos elementos do bloco d são paramagnéticos, porque têm elétrons d desemparelhados.

Modernamente, usa-se um *aparelho supercondutor de interferência quântica* (SQUID) para medir as propriedades magnéticas de uma amostra. Ele é muito sensível a pequenos campos magnéticos e permite medidas muito precisas em amostras pequenas.

Uma balança de Gouy é utilizada para se observar o caráter magnético de um material pela extensão da aproximação ou do afastamento da amostra de um campo magnético

(a) Em um campo magnético, os spins dos elétrons de substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas se alinham (o ferromagnetismo está descrito no Capítulo 6). (b) Os spins dos elétrons de uma substância paramagnética retomam uma orientação aleatória quando o campo magnético é removido. Os spins dos elétrons de uma substância ferromagnética, entretanto, permanecem alinhados após a remoção do campo magnético

O desenvolvimento da **teoria dos orbitais moleculares** (teoria MO), no final da década de 1920, permitiu que essas dificuldades fossem superadas. Ela explica por que o par de elétrons é tão importante para a formação da ligação e prediz o paramagnetismo do oxigênio. Ela engloba os compostos deficientes em elétrons, como os hidretos de boro, de maneira tão natural como o faz com o metano e a água. A teoria dos orbitais moleculares também pode ser ampliada para explicar as estruturas e as propriedades dos metais e de semicondutores. Ela pode ser usada também para explicar os espectros eletrônicos das moléculas, que são consequência da transição de um elétron de um orbital molecular ocupado a um orbital molecular vazio.

As teorias VB e MO são procedimentos para representar as funções de onda reais dos elétrons como aproximações, mas elas constroem essas aproximações de maneiras diferentes. A linguagem da teoria da ligação de valência, na qual o foco está na ligação entre pares de átomos, está em toda a química orgânica. Os químicos falam de ligações σ e π entre determinados pares de átomos, hibridação e ressonância. No entanto, a teoria dos orbitais moleculares, na qual o foco são os elétrons que se espalham pelo esqueleto nuclear e mantêm junta a coleção de átomos que forma a molécula, desenvolveu-se mais do que a teoria da ligação de valência e é o procedimento quase universalmente empregado no cálculo das estruturas moleculares, como as descritas na Técnica Principal 5, que segue o Capítulo 14.

Ao contrário da teoria de Lewis, a teoria dos orbitais moleculares pode explicar o paramagnetismo do oxigênio e a existência de compostos deficientes em elétrons.

3.9 Orbitais moleculares

Na teoria dos orbitais moleculares, os elétrons ocupam orbitais chamados **orbitais moleculares**, que se espalham por toda a molécula. Em outras palavras, enquanto nos modelos de Lewis e de ligação de valência os elétrons estão localizados em átomos ou entre pares de átomos, na teoria dos orbitais moleculares todos os elétrons de valência estão **deslocalizados** sobre toda a molécula, isto é, não pertencem a nenhuma ligação em particular.

Como fizemos na descrição da ligação de valência, começaremos nesta seção pela molécula mais simples, H_2, e nas próximas seções aplicaremos os mesmos princípios a moléculas mais complexas e a sólidos. Os orbitais moleculares são sempre construídos a partir de orbitais atômicos que pertencem à camada de valência dos átomos da molécula. Assim, um orbital molecular de H_2 é

$$\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} \quad (1)$$

em que ψ_{A1s} é um orbital 1s centrado em um átomo (A) e ψ_{B1s} é um orbital 1s centrado em outro átomo (B). O termo técnico usado para adicionar funções de onda (algumas vezes com diferentes coeficientes) é "formar uma combinação linear", e o orbital molecular da Eq. 1 é chamado de **combinação linear de orbitais atômicos** (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*). Qualquer orbital molecular formado a partir da combinação linear de orbitais atômicos é chamado, por extensão, um **LCAO-MO**. Note que, neste estágio, não existem elétrons no orbital molecular, que é somente uma combinação (neste caso, a soma) de funções de onda. Como os orbitais atômicos, o orbital molecular da Eq. 1 é uma função matemática bem definida que pode ser determinada em qualquer ponto do espaço e desenhada em três dimensões.

O LCAO-MO da Eq. 1 tem energia menor do que qualquer um dos orbitais atômicos empregados em sua construção. Os dois orbitais atômicos são como ondas centradas em núcleos diferentes. Entre os núcleos, as ondas interferem *construtivamente* uma com a outra, no sentido de que a amplitude total da função de onda aumenta onde ocorre superposição (Fig. 3.25). O aumento da amplitude na região internuclear indica que existe uma maior densidade de probabilidade entre os núcleos. Qualquer elétron que ocupa um orbital molecular é atraído por ambos os núcleos e tem energia menor do que quando está confinado ao orbital atômico de um átomo. Além disso, como o elétron pode ocupar agora um volume maior do que quando está confinado a um único átomo, ele também tem energia cinética mais baixa, como acontece com uma partícula confinada em uma caixa de dimensões maiores (Seção 1.7). O orbital resultante da combinação de orbitais atômicos que tem a menor energia total é chamado de **orbital ligante**.

Um aspecto importante da teoria MO é que

N orbitais atômicos podem formar *N* orbitais moleculares

No caso do hidrogênio molecular, em que estamos construindo orbitais moleculares a partir da combinação linear de dois orbitais atômicos, existem *dois* orbitais moleculares. No segundo orbital molecular, a interferência dos dois orbitais atômicos é *destrutiva* quando eles se sobrepõem. Este orbital tem a forma

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s} \quad (2)$$

O sinal negativo indica que a amplitude de ψ_{B1s} subtrai-se da amplitude de ψ_{A1s} quando eles se superpõem (Fig. 3.26) e existe uma superfície nodal nos pontos em que os orbitais atômicos se anulam. No caso da molécula de hidrogênio, a superfície nodal é um plano equidistante dos dois núcleos. Se um elétron ocupa este orbital, ele é excluído fortemente da região internuclear e, consequentemente, tem energia mais alta do que quando ocupa um dos orbitais atômicos. A combinação de orbitais atômicos que tem a maior energia total, como na Eq. 2, é chamada de **orbital antiligante**.

Uma nota em boa prática: O que o sinal negativo na Eq. 2 realmente significa é que mudamos o sinal de ψ_{B1s} em todos os pontos (e um pico vira um buraco e vice-versa) e então adicionamos a função de onda resultante a ψ_{A1s}.

As energias relativas dos orbitais atômicos originais e dos orbitais moleculares ligante e antiligante são comumente representadas na forma de **diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares**, como o da Figura 3.27. O acréscimo de energia de um orbital antiligante em relação aos orbitais atômicos é aproximadamente igual ou um pouco maior do que a diminuição de energia do orbital ligante correspondente.

FIGURA 3.25 Quando dois orbitais 1s se superpõem na mesma região do espaço e suas funções de onda têm o mesmo sinal naquela região, elas (linhas vermelhas) interferem construtivamente e dão origem a uma região com maior amplitude entre os dois núcleos (linha azul).

FIGURA 3.26 Quando dois orbitais 1s se superpõem na mesma região do espaço e suas funções de onda têm sinais opostos, elas (linhas vermelha e laranja) interferem destrutivamente e dão origem a uma região com menor amplitude e um nodo entre os dois núcleos (linha azul).

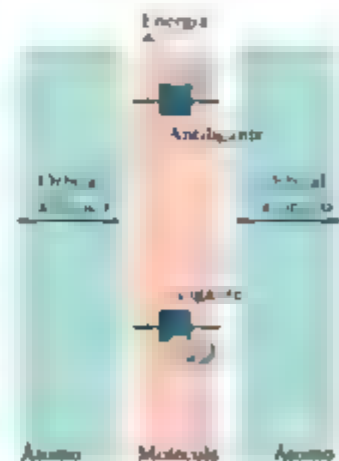



FIGURA 3.27 Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, que podem ser construídos a partir de dois orbitais s. Os sinais diferentes dos orbitais s (que indicam como eles se combinam para formar o orbital molecular) são representados por diferentes tonalidades de azul.

QUADRO 3.3 Como podemos saber... quais são as energias dos orbitais moleculares?

As energias dos orbitais são calculadas, atualmente, pela resolução da equação de Schrödinger com programas de computador. Os programas comerciais disponíveis são hoje tão completos que a solução é tão fácil como digitar o nome da molécula ou desenhá-la em uma tela. No entanto, esses valores são teóricos. Como podemos medir essas energias experimentalmente?

Um dos melhores métodos é usar a espectroscopia fotoeletrônica (PES), uma adaptação do efeito fotoelétrico (Seção 1.4). Um espectrômetro fotoeletrônico (veja a ilustração) contém uma fonte de alta frequência, com radiação de baixo comprimento de onda. A radiação ultravioleta é a mais frequentemente empregada, porém raios X são utilizados na exploração dos orbitais do interior de sólidos. Em ambas as faixas de frequência, os fótons têm energia suficiente para expulsar os elétrons dos orbitais moleculares que eles ocupam.

Suponhamos que a frequência de radiação é ν (nu); logo, cada fóton tem energia $h\nu$. Um elétron que ocupa um orbital molecular tem energia $E_{orbital}$ abaixo do zero de energia (que corresponde a um elétron muito afastado da molécula). Assim, um fóton que colide com o elétron pode expulsá-lo da molécula se tiver a energia necessária. A energia remanescente do fóton, $h\nu - E_{orbital}$, aparece como a energia cinética, E_c, do elétron ejetado:

$$h\nu - E_{orbital} = E_c$$

Conhecemos ν, a frequência da radiação que está sendo utilizada para bombardear as moléculas. Se pudermos medir a energia cinética do elétron expulso, E_c, podemos resolver essa equação e encontrar a energia do orbital, $E_{orbital}$.

Diagrama de um espectrômetro fotoeletrônico.

A energia cinética de um elétron expulso depende de sua velocidade, v, porque $E_k = \frac{1}{2}m_e v^2$ (Seção A). Um espectrômetro fotoeletrônico age como um espectrômetro de massas, porque mede a velocidade dos elétrons, o mesmo que o espectrômetro de massas faz para os íons, como vimos na Seção B. Neste método, os elétrons passam através de um campo elétrico ou um campo magnético, que muda sua trajetória. Quando a intensidade do campo é modificada, a trajetória dos elétrons também se altera até que eles atinjam um detector e forneçam um sinal. Sabendo a intensidade de campo necessária para a obtenção do sinal, podemos calcular a velocidade dos elétrons expulsos de um determinado orbital. A partir da velocidade, podemos calcular a energia cinética dos elétrons e obter a energia do orbital do qual eles saíram.

O espectro fotoeletrônico do nitrogênio é mostrado abaixo. Existem diversos sinais, que correspondem a elétrons que são expulsos de orbitais de energias diferentes. Uma análise detalhada mostra que o espectro é uma boa representação do arranjo quantitativo da estrutura (como se pode ver em 45).

O espectro fotoeletrônico do nitrogênio (N_2) tem diversos picos, um padrão que indica que os elétrons podem ser encontrados em vários níveis de energia da molécula. Cada grupo principal de linhas corresponde à energia de um orbital molecular. A "estrutura fina" adicional de alguns grupos de linhas se deve à excitação dos modos de vibração molecular quando um elétron é expelido.

tais σ usando separadamente os dois conjuntos de orbitais. Entretanto, como os átomos dos elementos anteriores no período têm menos elétrons, seus orbitais 2s e 2p têm energias mais próximas do que no caso de O e de F. Como resultado, não é mais possível pensar em um orbital σ formado pelos conjuntos separados de 2s e 2p, e os quatro orbitais devem ser usados para construir os quatro orbitais σ. Fica, então, difícil prever, sem cálculos detalhados, a posição dos quatro orbitais, mas sabemos que eles estão na ordem da Fig. 3.31.

Depois de sabermos que orbitais moleculares estão disponíveis, podemos construir as configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas usando o princípio da construção. Vejamos, por exemplo, N_2. Como o nitrogênio pertence ao Grupo 15/V, cada átomo contribui com cinco elétrons de valência. Um total de dez elétrons deve ser colocado nos orbitais moleculares da Figura 3.31. Dois deles preenchem o orbital σ_{2s}. Os dois seguintes preenchem o orbital σ_{2s}^*. Na sequência de ocupação estão os dois orbitais π_{2p}, que podem acomodar um total de quatro elétrons. Os dois últimos elétrons ocupam, então, o orbital σ_{2p}. A configuração do estado fundamental é, portanto:

$$N_2: \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$$

45 Nitrogênio, N_2

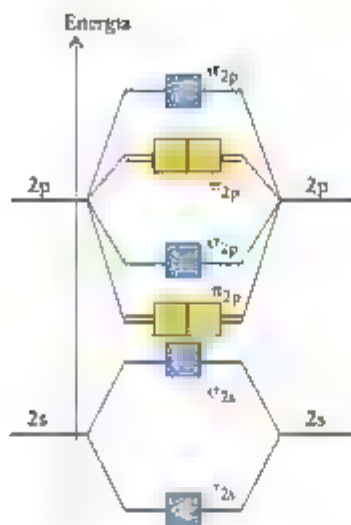



FIGURA 3.31 Diagrama típico de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares Li_2 até N_2. Cada caixa representa um orbital molecular que pode acomodar até dois elétrons.

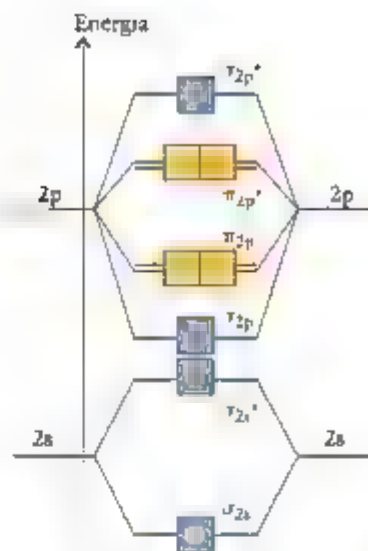



FIGURA 3.32 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares que estão à direita do Grupo 2 da Tabela Periódica, especificamente O_2 e F_2.

Essa configuração está representada em (45), em que as caixas representam os orbitais moleculares. Essa descrição dos orbitais moleculares de N_2 parece muito diferente da descrição de Lewis (:N≡N:). No entanto, elas são muito próximas. Podemos reconhecer isso definindo a **ordem de ligação** (b) na teoria dos orbitais moleculares como o número líquido de ligações, permitindo o cancelamento dos elétrons em orbitais ligantes pelos antiligantes:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2} \times (\text{número de elétrons nos orbitais ligantes} - \text{número de elétrons nos orbitais antiligantes})$$

$$b = \tfrac{1}{2} \times (N_e - N_e^*) \qquad (3,*$$

Aqui, N_e é o número de elétrons dos orbitais moleculares ligantes e N_e^* é o número de elétrons dos orbitais moleculares antiligantes. Essa definição e a generalização da definição dada na Seção 2.6, em que contamos somente os pares compartilhados. No caso de N_2, existem oito elétrons nos orbitais ligantes e dois nos orbitais antiligantes. Assim, a ordem de ligação é $\tfrac{1}{2}(8 - 2) = 3$. Como a ordem de ligação é 3, N_2 tem efetivamente três ligações entre os átomos de N, exatamente como sugere a estrutura de Lewis.

CAIXA DE FERRAMENTAS 3.2 Como assinalar cargas formais para determinar a estrutura de Lewis mais provável

BASE CONCEITUAL

Quando *N* orbitais atômicos de valência se superpõem, eles formam *N* orbitais moleculares. A configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula é obtida pelo uso do princípio da construção para acomodar todos os elétrons de valência nos orbitais moleculares disponíveis. A ordem de ligação é o número de ligações que mantêm junta a molécula.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Identifique *todos* os orbitais das camadas de valência ignorando o número de elétrons que eles contêm.

Etapa 2 Use cada par de orbitais atômicos compatíveis da camada de valência para construir um orbital molecular ligante e um antiligante e desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares (veja as Figs. 3.31 e 3.32).

Etapa 3 Anote o número total de elétrons que estão nas camadas de valência dos dois átomos. Se a espécie é um íon, ajuste o número de elétrons para levar em conta a carga.

Etapa 4 Acomode os elétrons nos orbitais moleculares, de acordo com o princípio da construção.

Etapa 5 Para determinar a ordem de ligação, subtraia o número de elétrons que estão nos orbitais antiligantes do número de elétrons que estão nos orbitais ligantes, e divida o resultado por 2 (Eq. 3,

O Exemplo 3.7 ilustra este procedimento.

EXEMPLO 3.7

Dedução da configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula diatômica

Deduza a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de flúor e calcule a ordem de ligação.

Antecipe Como a estrutura de Lewis para o F_2 é F — F, podemos antecipar que a ordem de ligação é 1.

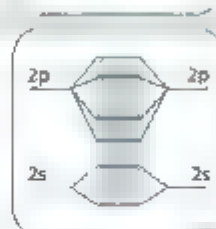
PLANEJE Estabeleça o diagrama de níveis de energia e use o princípio de construção para acomodar os elétrons de valência como descrito na Caixa de Ferramentas 3.2. Calcule, então, a ordem de ligação a partir da configuração resultante.

RESOLVA

Etapa 1 Identifique os orbitais atômicos de valência.

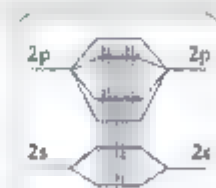
Cada átomo contribui com um orbital 2s e três orbitais 2p, em um total de oito orbitais.

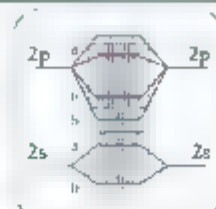
Etapa 2 Construa o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares.

Veja a Fig. 3.32.

Etapa 3 Conte os elétrons de valência.

$2 \times 7 = 14$

Etapa 4 Construa a configuração de elétrons preenchendo os orbitais na ordem crescente de energia.

$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}$

Etapa 5 Determine a ordem de ligação a partir de $b = \frac{1}{2} \times (N_e - N_e^*)$:

$b = \frac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 4)] = 1$

Avalie Como esperado, F_2 é uma molécula com uma ligação simples, de acordo com a estrutura de Lewis. Note que os primeiros dez elétrons repetem a configuração do N_2 (exceto pela mudança na ordem dos orbitais σ_{2p} e π_{2p}).

Teste 3.10A Deduza a configuração eletrônica e a ordem de ligação do íon carbeto (C_2^{2-}).

[***Resposta:*** $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^2$; $b = 3$]

Teste 3.10B Sugira uma configuração para o íon O_2^- e determine a ordem de ligação.

46 Oxigênio, O_2

A configuração eletrônica do estado fundamental de O_2 é obtida pela adição dos 12 elétrons de valência (seis de cada átomo) aos orbitais moleculares da Figura 3.32. Os primeiros 10 elétrons repetem a configuração de F_2, como no Exemplo 3.7. De acordo com o princípio da construção, os últimos dois elétrons ocupam dois orbitais π_{2p}^* com spins paralelos. A configuração é, então:

$$O_2 \quad \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*1} \pi_{2p}^{*1}$$

como em (46). Essa conclusão é um pequeno triunfo para a teoria dos orbitais moleculares porque os dois últimos spins estão desemparelhados, seus campos magnéticos não se cancelam e a molécula deve ser paramagnética – exatamente como observado. A ordem de ligação de O_2 é

$$b = \tfrac{1}{2} \times \{(2 + 2 + 4) - (2 + 1 + 1)\} = 2$$

A ligação dupla da molécula é, na realidade, uma ligação σ mais duas "*meias* ligações π", cada meia ligação sendo um par de elétrons em um orbital ligante e um elétron em um orbital antiligante.

Ponto para pensar: Será que você pode usar a teoria dos orbitais moleculares para explicar por que o flúor é um gás tão reativo?

As configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas diatômicas são deduzidas pela construção dos orbitais moleculares a partir de todos os orbitais atômicos das camadas de valência dos dois átomos e pela adição dos elétrons de valência aos orbitais moleculares, na ordem crescente de energia e de acordo com o princípio da construção.

3.11 Ligações em moléculas diatômicas heteronucleares

A ligação em uma **molécula diatômica heteronuclear**, uma molécula diatômica construída com átomos de dois elementos diferentes, é polar com os elétrons sendo compartilhados desigualmente pelos dois átomos. Podemos, então, reescrever a Eq. 1 como a combinação linear

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B \qquad (4)^*$$

em que os coeficientes c_A e c_B são diferentes. Como sempre, tomamos os quadrados das funções de onda ao interpretá-las em termos de probabilidades, se c_A^2 é grande, então o orbital molecular fica muito parecido com o orbital atômico de A e a densidade eletrônica é maior perto de A. Se c_B^2 é grande, o orbital molecular fica muito parecido com o orbital atômico de B e a densidade eletrônica é maior perto de B. Em geral, o átomo com os orbitais atômicos de energia mais baixa domina os orbitais moleculares e a densidade eletrônica é maior perto daquele átomo. Os valores relativos de c_A^2 e c_B^2 determinam o tipo de ligação:

- Em uma *ligação covalente apolar*, $c_A^2 = c_B^2$ e o par de elétrons é compartilhado igualmente entre os dois átomos.
- Em uma *ligação iônica*, o coeficiente de um dos íons é praticamente zero, porque o outro íon captura quase toda a densidade eletrônica.
- Em uma *ligação covalente polar*, o orbital atômico do átomo mais eletronegativo tem a energia menor, logo ele contribui mais para o orbital molecular de menor energia (Fig. 3.33). Ao contrário, a contribuição do orbital atômico de maior energia (mais antiligante), que pertence ao átomo menos eletronegativo, é maior para o orbital molecular de maior energia.

Para encontrar a configuração eletrônica do estado fundamental das moléculas diatômicas heteronucleares, utilizamos o mesmo procedimento que usamos para as moléculas diatômicas homonucleares, mas, primeiro, temos de modificar os diagramas de níveis de energia. Vejamos, por exemplo, a molécula de HF. A ligação σ dessa molécula é formada por um par de elétrons em um orbital σ, construído a partir dos orbitais F2p_z e H1s. Como a eletronegatividade do flúor é 4,0 e a do hidrogênio é 2,2, podemos admitir que o orbital σ ligante tem caráter predominantemente F2p e que o orbital σ* antiligante tem maior caráter H1s. Essas suposições são confirmadas por cálculos teóricos (Fig. 3.34). Como os dois elétrons do

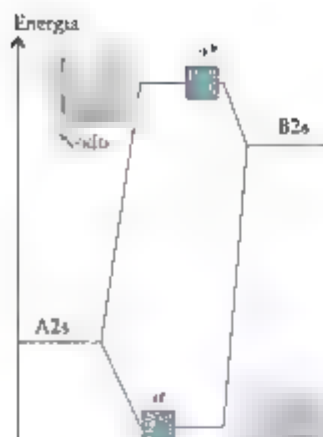



FIGURA 3.33 Diagrama típico de níveis de energia de orbitais moleculares σ de uma molécula diatômica heteronuclear AB. As contribuições relativas dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares estão representadas pelo tamanho relativo das esferas e pela posição horizontal das caixas. Neste caso, A é o mais eletronegativo dos dois elementos.

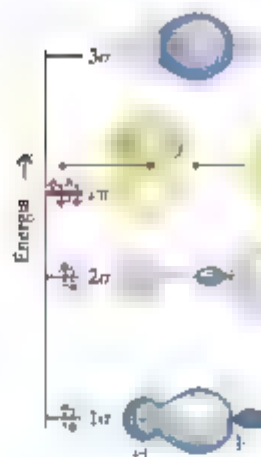



FIGURA 3.34 Diagrama esquemático dos orbitais moleculares da molécula de HF. Os orbitais estão marcados com uma convenção padrão. Os dois orbitais 1π são não ligantes, os três orbitais σ são progressivamente mais antiligantes (1σ, ligante; 3σ, antiligante).

orbital ligante são mais provavelmente encontrados no orbital $F2p_z$ do que no orbital H1s, existe uma carga parcial negativa no átomo de F e uma carga parcial positiva no átomo de H.

Os diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares de moléculas diatômicas heteronucleares são muito mais difíceis de predizer qualitativamente e temos de calcular cada um deles explicitamente porque os orbitais atômicos contribuem de maneira diferente para cada um deles. A Figura 3.35 mostra o esquema calculado geralmente encontrado para o CO e o NO. Podemos usar esse diagrama para obter a configuração eletrônica usando o mesmo procedimento descrito para as moléculas diatômicas homonucleares.

FIGURA 3.35 Esquemas típicos dos orbitais moleculares calculados para uma molécula de um óxido diatômico, EO (em que E = C para CO e E = N para NO). Note que os orbitais σ são formados pela mistura de orbitais s e p, de ambos os átomos. Por isso, são chamados de 1σ, 2σ, etc., na ordem de energia crescente.

EXEMPLO 3.8

Escrever a configuração de uma molécula ou íon diatômicos heteronucleares

Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de monóxido de carbono.

PLANEJE Atribua elétrons aos orbitais da Fig. 3.35 de acordo com o princípio da construção.

RESOLVA Existem 4 + 6 = 10 elétrons de valência para acomodar (quatro de C e seis de O). A configuração resultante, obtida da Fig. 3.35, é

$$CO: 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$$

Teste 3.11A Escreva a configuração do estado fundamental do óxido nítrico (monóxido de nitrogênio).

[***Resposta:*** $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^{*1}$]

Teste 3.11B Escreva a configuração do estado fundamental do íon cianeto, CN^-, supondo que o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares é idêntico ao do CO.

As ligações em moléculas diatômicas heteronucleares envolvem um compartilhamento desigual dos elétrons de ligação. O elemento mais eletronegativo contribui mais fortemente para os orbitais ligantes e o menos eletronegativo contribui mais fortemente para os orbitais antiligantes.

3.12 Orbitais em moléculas poliatômicas

A teoria dos orbitais moleculares de moléculas poliatômicas segue os mesmos princípios descritos para as moléculas diatômicas, porém os orbitais moleculares se espalham sobre *todos* os átomos da molécula. O par de elétrons de um orbital ligante ajuda a manter ainda *toda* a molécula, não somente um par de átomos. As energias dos orbitais moleculares das moléculas poliatômicas podem ser estudadas experimentalmente com o uso da espectroscopia no visível e no ultravioleta (veja a Técnica Principal 2, que segue este capítulo).

A descrição da ligação em moléculas poliatômicas pode ser muito complexa. Podemos, entretanto, ilustrar qualitativamente o uso da teoria dos orbitais moleculares descrevendo

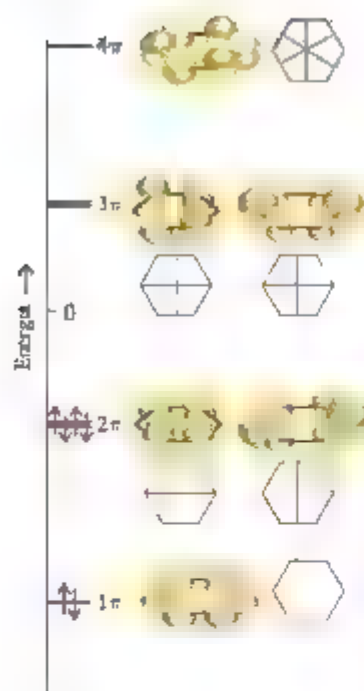



FIGURA 3.37 Os seis orbitais π do benzeno. A posição dos nodos é mostrada por desenhos em linhas. Observe que os orbitais variam de totalmente ligante (nenhum nodo internuclear) até totalmente antiligante (seis nodos internucleares). O zero de energia corresponde à energia total dos átomos separados. Os três orbitais com energia negativa têm caráter ligante.

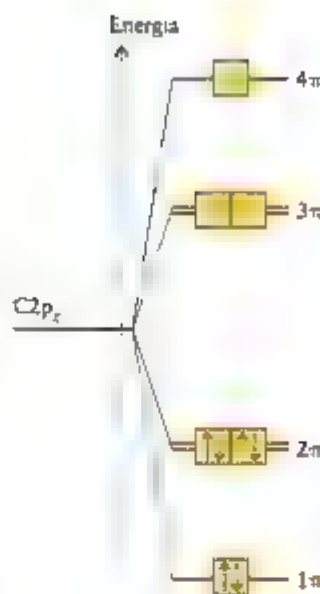



FIGURA 3.38 Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares dos orbitais π do benzeno. No estado fundamental da molécula, estão ocupados somente os orbitais ligantes.

cula, não é necessário que exista um par de elétrons em cada par de átomos. Um número menor de par de elétrons espalhados por toda a molécula pode ser capaz de manter todos os átomos juntos, especialmente se os núcleos não tiverem uma carga muito alta e não se repelirem fortemente. Esse é o caso do diborano, B_2H_6 (Seção 15.11), no qual seis pares de elétrons mantêm os oito núcleos juntos.

Outro mistério resolvido pela teoria dos orbitais moleculares é a existência de compostos hipervalentes, isto é, compostos em que o átomo central forma mais ligações do que o permitido pela regra do octeto (lembre-se da Seção 2.10). Na teoria da ligação de valência, esquemas de hibridação são necessários para explicar esses compostos. Assim, por exemplo, a camada de valência expandida dos elementos do Período 3, como o SF_6, se explica pela hibridação sp^3d^2. Entretanto, os orbitais d do enxofre estão em energias relativamente altas e podem não estar acessíveis para a ligação. Na teoria dos orbitais moleculares, um esquema de ligação que não envolve orbitais d pode ser desenhado para o SF_6. Os quatro orbitais de valência do átomo de enxofre e os seis orbitais dos átomos de flúor que apontam para o átomo de enxofre, em um total de 10 orbitais atômicos, resultam em 10 orbitais moleculares com as energias dadas pela Fig. 3.39. Os 12 elétrons ocupam os seis orbitais de energia mais baixa, que são ou ligantes ou não ligantes, e assim prendem todos os átomos sem a necessidade de usar os orbitais d. Como quatro orbitais ligantes estão ocupados, a ordem de ligação média de cada uma das ligações S—F é $\frac{2}{3}$.

Por fim, voltemos à introdução deste capítulo e vejamos como a teoria dos orbitais moleculares explica as cores dos vegetais. Os elétrons muito deslocalizados das grandes moléculas encontradas nas pétalas das flores, nos frutos e nos vegetais são os grandes responsáveis por suas cores. Como muitos átomos de carbono contribuem com orbitais p para os sistemas π dessas moléculas, existem muitos orbitais moleculares. Um elétron em um sistema π como o dessas moléculas é como uma partícula em uma caixa unidimensional muito grande. Como a "caixa" é muito grande, os níveis de energia são muito próximos. Nessas grandes moléculas, o **orbital molecular ocupado de maior energia** (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) está muito próximo, em termos de energia, do **orbital molecular não ocupado de menor energia** (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*). Em consequência, a energia necessária para excitar um elétron do HOMO para o LUMO é muito pequena (Fig. 3.40). Os fótons da luz visível têm energia

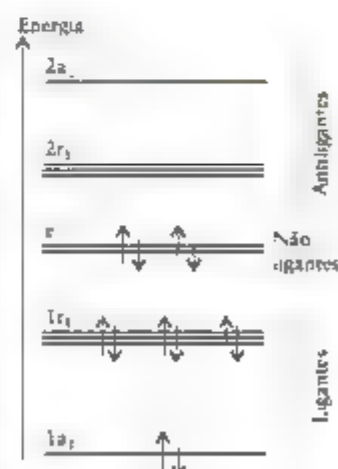



FIGURA 3.39 Diagrama de energia dos orbitais moleculares do SF_6 e a ocupação dos orbitais pelos 12 orbitais de valência dos átomos. Observe que nenhum dos orbitais antiligantes está ocupado e que há interação total das ligações mesmo sem envolver orbitais d.

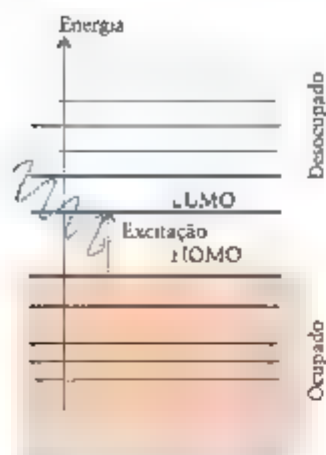



FIGURA 3.40 Em moléculas grandes, existem muitos níveis de energia próximos e a diferença HOMO-LUMO é muito pequena. Essas moléculas são normalmente coloridas, porque os fótons de luz visível podem ser absorvidos quando os elétrons são excitados de HOMO para LUMO.

suficiente para excitar os elétrons e a absorção da radiação resulta na cor que percebemos. O corante das cenouras e precursor da vitamina A, o β-caroteno (47), tem um sistema π altamente deslocalizado. O mesmo acontece com o licopeno (48), o composto vermelho responsável pela cor dos tomates.

47 β-Caroteno, $C_{40}H_{56}$

48 Licopeno, $C_{40}H_{58}$

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, a deslocalização dos elétrons em uma molécula poliatômica espalha os efeitos ligantes dos elétrons por toda a molécula.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Explicar a base do modelo VSEPR de ligação em termos das repulsões entre elétrons (Seção 3.1).

❑ 2 Utilizar o modelo VSEPR para predizer o arranjo de elétrons e a forma de uma molécula ou um íon poliatômico a partir de sua fórmula (Caixa de Ferramentas 3.1 e Exemplos 3.1, 3.2 e 3.3).

❑ 3 Predizer o caráter polar de uma molécula (Exemplo 3.4).

❑ 4 Explicar a estrutura de uma molécula em termos de orbitais híbridos e ligações σ e π (Exemplos 3.5 e 3.6).

❑ 5 Construir e interpretar um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares de uma espécie diatômica (Seções 3.9 e 3.10).

❑ 6 Deduzir as configurações eletrônicas do estado fundamental de moléculas diatômicas do Período 2 (Caixa de Ferramentas 3.2 e Exemplos 3.7 e 3.8).

❑ 7 Utilizar a teoria dos orbitais moleculares para descrever as ligações de moléculas poliatômicas, como a molécula do benzeno (Seção 3.12).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com **C** *exigem cálculos.*

Formas das moléculas e íons

3.1 Abaixo, estão modelos de bolas e palitos de duas moléculas. Em cada caso, indique se deve ou não existir, ou talvez exista, ou não pode ter um ou mais de um par de elétrons no átomo central.

3.2 Abaixo, estão modelos de bolas e palitos de duas moléculas. Em cada caso, indique se deve ou não existir, ou talvez exista, ou não pode ter um ou mais de um par de elétrons no átomo central.

3.3 (a) Qual é a forma do íon ClO_2^-? (b) Qual é o ângulo de ligação OClO?

3.4 (a) Qual é a forma do íon ClO_3^-? (b) Quais são os valores esperados para os ângulos OClO?

3.5 (a) Qual é a forma da molécula do cloreto de tionila, $SOCl_2$? O enxofre é o átomo central. (b) Quantos ângulos de ligação OSCl diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos OSCl e ClSCl?

3.6 (a) Qual é a forma da molécula XeF_2? (b) Quais são os valores esperados para os ângulos FXeF?

3.7 (a) Qual é a forma da molécula ICl_3 (o iodo é o átomo central)? (b) Qual é o valor esperado para o ângulo ClICl?

3.8 (a) Qual é a forma do íon SbF_4^-? (b) Quantos ângulos FSbF diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos FSbF?

3.9 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dar a fórmula VSEPR e predizer a forma de cada uma das seguintes espécies: (a) tetracloreto de enxofre; (b) tricloreto de iodo; (c) IF_4^-; (d) trióxido de xenônio.

3.10 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dizer a fórmula VSEPR e predizer a forma de cada uma das seguintes espécies: (a) PF_4^-; (b) ICl_4^+; (c) pentafluoreto de fósforo; (d) tetrafluoreto de xenônio.

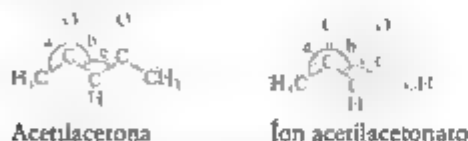
3.11 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada uma das seguintes espécies: (a) I_3^-; (b) $POCl_3$; (c) IO_3^-; (d) N_2O.

3.12 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada uma das seguintes espécies: (a) SiH_4; (b) $AsCl_3$; (c) SCl_2; (d) IF_4^+.

3.13 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e prediga os ângulos de ligação aproximados de: (a) CF_3Cl; (b) $TeCl_4$; (c) COF_2; (d) CH_3^-.

3.14 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e prediga os ângulos de ligação aproximados de: (a) PCl_3F_2; (b) SnF_4; (c) SnF_6^{2-}; (d) IF_5; (e) XeO_4.

3.15 O composto 2,4-pentanodiona (também conhecido como acetilacetona e abreviado como acac) é ácido e pode ser desprotonado. O ânion forma complexos com metais que são usados como aditivos de gasolina, lubrificantes, inseticidas e fungicidas. (a) Estime os ângulos de ligação marcados com os arcos e letras minúsculas na 2,4-pentanodiona e no íon acac. (b) Quais são as diferenças, se houver alguma?

Acetilacetona — Íon acetilacetonato

3.16 Estime os ângulos de ligação, que estão marcados com arcos e letras minúsculas, do peroxiacetilnitrato, um irritante dos olhos que ocorre na neblina poluída:

3.17 Prediga os ângulos das ligações que envolvem o átomo central dos seguintes íons e moléculas triatômicos: (a) ozônio, O_3; (b) íon azido, N_3^-; (c) íon cianato, CNO^-; (d) íon hidrônio, H_3O^+.

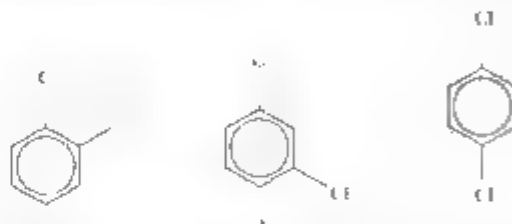
3.18 Prediga os ângulos das ligações que envolvem o átomo central dos seguintes íons e moléculas triatômicos: (a) OF_2; (b) ClO_2^-; (c) NO_2^-; (d) $SeCl_2$.

3.19 Escreva as estruturas de Lewis e prediga se as seguintes moléculas são polares ou não polares: (a) CH_2Cl_2; (b) CCl_4; (c) CS_2; (d) SF_4.

3.20 Escreva as estruturas de Lewis e prediga se as seguintes moléculas são polares ou não polares: (a) H_2Se; (b) AsF_3; (c) SiO_2; (d) NF_3.

3.21 Diga se as seguintes moléculas devem se comportar como polares ou não polares: (a) C_5H_5N (piridina, uma molécula semelhante ao benzeno, exceto que um grupo −CH− é substituído por um átomo de nitrogênio); (b) C_2H_6 (etano); (c) $CHCl_3$ (tricloro-metano, também conhecido como clorofórmio, um solvente orgânico comum que já foi usado como anestésico).

3.22 Diga se as seguintes moléculas devem se comportar como polares ou não polares: (a) CI_4; (b) CH_3OH (metanol, álcool de madeira); (c) CH_3COCH_3 (2-propanona, acetona, um solvente orgânico comum usado na remoção de esmalte de unhas).

3.23 Existem três dicloro-benzenos, $C_6H_4Cl_2$, que diferem entre si nas posições relativas dos átomos de cloro ligados ao anel benzeno. (a) Quais das três formas são polares? (b) Qual delas tem o maior momento de dipolo?

3.24 Existem três difluoro-etenos, $C_2H_2F_2$, que diferem nas posições dos átomos de flúor. (a) Quais das formas são polares e quais são não polares? (b) Qual delas tem o maior momento de dipolo?

3.25 A acrilonitrila, CH_2CHCN, é empregada na síntese de fibras acrílicas (poliacrilonitrilas), como o Orlon. Escreva a estrutura de Lewis da acrilonitrila e descreva os orbitais híbridos de cada átomo de carbono. Qual é o valor aproximado dos ângulos de ligação?

3.26 O xenônio forma XeO_3, XeO_4 e XeO_6^{4-}, que são poderosos agentes oxidantes. Escreva suas estruturas de Lewis, ângulos de ligação e dê a hibridação dos átomos de xenônio. Qual deles teria as maiores distâncias Xe−O?

3.27 Prediga a forma e estime os ângulos de ligação de: (a) íon tiossulfato, $S_2O_3^{2-}$; (b) $(CH_3)_2Be$; (c) BH_2^-; (d) $SnCl_2$.

3.28 Para cada uma das seguintes moléculas ou íons, escreva a estrutura de Lewis, liste o número de pares isolados do átomo central, identifique a forma e estime os ângulos de ligação: (a) PBr_3; (b) $XeOF_2$; (c) SF_3^+; (d) IF_3; (e) BrO_2^-.

3.29 Escreva as estruturas de Lewis e dê os ângulos de ligação aproximados de: (a) C_2H_4; (b) ClCN; (c) $OPCl_3$; (d) N_2H_4.

3.30 Escreva as estruturas de Lewis e prediga a forma de: (a) TeF_4; (b) NH_2^-; (c) NO_2^+; (d) NH_4^+; (e) SnH_4; (f) OCS

3.31 Escreva as estruturas de Lewis e prediga as formas de (a) $OSbCl_3$; (b) SO_2Cl_2; (c) $IO_2F_2^-$. O átomo em negrito é o átomo central.

3.32 Escreva as estruturas de Lewis e prediga as formas de: (a) $OCCl_2$; (b) $OSbCl_3$. O átomo em negrito é o átomo central.

Teoria da ligação de valência

3.33 Dê as orientações relativas dos seguintes orbitais híbridos: (a) sp^3; (b) sp; (c) sp^3d^2; (d) sp^2

3.34 A orientação das ligações do átomo central de uma molécula que não tem pares isolados de elétrons pode ser qualquer uma das listadas a seguir. Qual é a hibridação dos orbitais utilizados por cada átomo central para acomodar os pares de ligação: (a) tetraedro; (b) bipirâmide trigonal; (c) octaedro; (d) linear?

3.35 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a) $BeCl_2$, (b) BH_3, (c) BH_4^-, (d) SiF_4.

3.36 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a) SF_4; (b) $O_2Cl—O—ClO_2$; (c) $H_2N—CH_2—COOH$ (glicina); (d) $OC(NH_2)_2$ (ureia)

3.37 Identifique a hibridação usada pelos átomos em negrito nas seguintes espécies: (a) BF_3; (b) AsF_3; (c) BrF_3; (d) SeF_3^+.

3.38 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos em negrito nas seguintes moléculas: (a) CH_3CCCH_3; (b) CH_3NNCH_3; (c) $(CH_3)_2CC(CH_3)_2$; (d) $(CH_3)_2NN(CH_3)_2$

3.39 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos de fósforo nas seguintes espécies: (a) PCl_4^+, (b) PCl_6^-, (c) PCl_5, (d) PCl_3.

3.40 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos em negrito nas seguintes moléculas: (a) H_3CCCH_3; (b) H_3CCH_3; (c) CH_3NNN; (d) CH_3COOH.

3.41 O fósforo branco, P_4, é tão reativo que inflama ao ar. Os quatro átomos de P_4 formam um tetraedro no qual cada átomo de P está ligado a três outros átomos de P. (a) Sugira um esquema de hibridação para a molécula de P_4. (b) A molécula de P_4 é polar ou não polar?

3.42 Na fase vapor, o fósforo pode existir como moléculas de P_2 que são muito reativas, enquanto o N_2 é relativamente inerte. Use a teoria da ligação de valência para explicar essa diferença.

3.43 Sabendo que os ângulos de ligação de um átomo hibridado sp^3 são 109,5° e os de um átomo hibridado sp^2 são 120°, você esperaria que o ângulo de ligação entre dois orbitais híbridos aumentasse com o aumento do caráter s dos orbitais híbridos ou diminuísse?

3.44 NH_2^- e NH_2^+ são espécies angulares, mas o ângulo de ligação em NH_2^- é menor do que em NH_2^+. (a) Qual é a razão da diferença? (b) Faça o eixo *x* perpendicular ao plano da molécula. Será que o orbital $N2p_x$ participa da hibridação nessas espécies? Justifique de forma resumida sua resposta.

3.45 Descreva a estrutura da molécula de formaldeído, CH_2O, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π. O átomo de C é o átomo central ao qual os outros três átomos estão ligados.

3.46 Descreva a estrutura da molécula de formamida, H_2CO-NH_2, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π. O átomo de C está ligado a dois átomos de H, a um átomo de O terminal e ao átomo de N. O átomo de N também está ligado a dois átomos de H.

3.47 Sabendo que os orbitais atômicos usados para fabricar os híbridos são normalizados a 1 e são mutuamente ortogonais, (a) mostre que os dois híbridos tetraédricos $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ e $h_2 = s - p_x - p_y + p_z$ são ortogonais. Construa os dois híbridos tetraédricos restantes, que são ortogonais a esses dois híbridos. *Sugestão:* Duas funções de onda são ortogonais se $\int \psi_1\psi_2 d\tau = 0$, em que $\int \ldots d\tau$ significa "integrado sobre todo o espaço".

3.48 O orbital híbrido $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ a que o Exercício 3.47 se refere não está normalizado. Encontre o fator de normalização N, levando em conta que todos os orbitais atômicos estão normalizados a 1.

3.49 A composição dos híbridos pode ser discutida quantitativamente. O resultado é que, se dois híbridos equivalentes compostos de um orbital s e dois orbitais p formam um ângulo θ, então os híbridos podem ser considerados sp^λ, com $\lambda = -\cos\theta/\cos^2(\frac{1}{2}\theta)$. Qual é a hibridação dos orbitais de O que formam as duas ligações O—H em H_2O?

3.50 Levando em conta a informação dada no Exercício 3.49, construa um gráfico que mostre como a hibridação depende do ângulo entre dois orbitais híbridos formados por um orbital s e dois orbitais p e confirme que ele varia de 90°, quando não se inclui o orbital s na mistura, até 120°, em que a hibridação é sp^2.

Teoria dos orbitais moleculares

3.51 Desenhe um diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para cada uma das seguintes espécies: (a) Li_2; (b) Li_2^+; (c) Li_2^-. Decida se cada molécula ou íon tem caráter paramagnético ou diamagnético. No caso de ser paramagnético, dê o número de elétrons não emparelhados.

3.52 Desenhe um diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para cada uma das seguintes espécies: (a) B_2, (b) B_2^-, (c) B_2^+. Decida se cada molécula ou íon tem caráter paramagnético ou diamagnético. No caso de ser paramagnético, dê o número de elétrons não emparelhados.

3.53 (a) Escreva, com base na configuração da molécula neutra [illegible], a configuração dos orbitais moleculares de valência de [illegible]. (b) Dê a ordem de ligação esperada para cada espécie. (c) Quais dessas espécies são paramagnéticas, se alguma? (d) O orbital ocupado de mais alta energia tem caráter σ ou π?

3.54 (a) Escreva, com base na configuração da molécula neutra N_2, a configuração dos orbitais moleculares de valência de (1) N_2^-; (2) N_2^{2-}; (3) N_2^{2+}. (b) Dê a ordem de ligação esperada para cada espécie. (c) Quais dessas espécies são paramagnéticas, se alguma? (d) O orbital ocupado de mais alta energia tem caráter σ ou π?

3.55 A configuração eletrônica do estado fundamental do íon C_2^{n-} é $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^2$. Qual é a carga do íon e sua ordem de ligação?

3.56 A configuração eletrônica do estado fundamental do íon B_2^{n} é $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^3$. Qual é a carga do íon e sua ordem de ligação?

3.57 (a) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de N_2 e nomeie os níveis de energia conforme o tipo de orbital do qual eles provêm, isto é, se eles são orbitais σ ou π, e se são ligantes ou antiligantes. (b) A estrutura dos orbitais do íon diatômico heteronuclear NO^+ é semelhante à do N_2. Como a eletronegatividade diferente de N e de O afeta o diagrama de níveis de energia de NO^+ em relação ao de N_2? Use essa informação para desenhar o diagrama de níveis de energia de NO^+. (c) Nos orbitais moleculares, os elétrons têm maior probabilidade de estar em N ou em O? Por quê?

3.58 (a) Como a teoria dos orbitais moleculares explica as ligações iônicas e as covalentes? (b) O grau de caráter iônico das ligações foi relacionado à eletronegatividade no Capítulo 2. Como a eletronegatividade afeta o diagrama de orbitais moleculares se as ligações tornarem-se iônicas?

3.59 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de: (a) B_2; (b) Be_2; (c) F_2.

3.60 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de: (a) NO; (b) N_2^+; (c) C_2^{2-}

3.61 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de CO e CO^+. Use essa informação para prever que espécie tem a entalpia de ligação maior.

3.62 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de CN e CN^-. Use essa informação para prever que espécie tem a entalpia de ligação maior.

3.63 Quais das seguintes espécies são paramagnéticas: (a) B_2, (b) B_2^-, (c) B_2^+? Se a espécie é paramagnética, quantos elétrons desemparelhados ela tem?

3.64 Quais das seguintes espécies são paramagnéticas: (a) N_2^-; (b) F_2^+; (c) O_2^{2+}? Se a espécie é paramagnética, quantos elétrons desemparelhados ela tem?

3.65 Determine as ordens de ligação e utilize-as para predizer que espécie em cada par tem a ligação mais forte. (a) F_2 ou F_2^-; [illegible]

3.66 Determine as ordens de ligação e utilize-as para predizer que espécie em cada par tem a ligação mais forte: (a) C_2^- ou C_2; (b) O_2 ou O_2^-.

3.67 Com base nas configurações eletrônicas da camada de valência, que espécie você esperaria que tenha a menor energia de ionização: (a) C_2^+; (b) C_2; (c) C_2^-.

3.68 Com base nas configurações eletrônicas da camada de valência, que espécie você esperaria que tenha a maior afinidade eletrônica: (a) Be_2; (b) F_2; (c) B_2^+, (d) C_2^-

3.69 É conveniente utilizar funções de onda "normalizadas", isto é, em que a integral $\int \psi^2 d\tau = 1$. O orbital ligante da Eq. 1 não está normalizado. Uma função de onda ψ pode ser normalizada escrevendo-a como $N\psi$ e encontrando o fator N que garante que a integral sobre $(N\psi)^2$ é igual a 1. Encontre o fator N que normaliza o orbital ligante da Eq. 1, sabendo que os orbitais atômicos nela utilizados estão normalizados. Expresse sua resposta em termos da "integral de recobrimento" $S = \int \psi_{A1s}\psi_{B1s}d\tau$. (A notação é mesma usada no Exercício 3.47.)

3.70 O orbital antiligante da Eq. 2 não está normalizado (veja o Exercício 3.69). Encontre o fator que o normaliza a 1, sabendo que os orbitais atômicos nela utilizados estão normalizados. Expresse sua resposta em termos da "integral de recobrimento" $S = \int \psi_{A1s}\psi_{B1s}d\tau$. (A notação é mesma usada no Exercício 3.47.) Confirme que os orbitais ligante e antiligante são mutuamente ortogonais, isto é, que a integral do produto das duas funções de onda é zero.

Exercícios integrados

3.71 Escreva a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies, diga qual é a forma e a hibridação de cada átomo central, dê os ângulos de ligação e diga se a espécie é polar ou não polar: (a) $GaCl_4^-$, (b) TeF_4, (c) $SbCl_6^-$, (d) $SiCl_4$

3.72 Escreva a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies, diga qual é a forma e a hibridação de cada átomo central, dê os ângulos de ligação e diga se a espécie é polar ou não polar: (a) $SnCl_3^-$; (b) TeO_2; (c) NO_2^-; (d) ICl_4^-

3.73 (a) Desenhe as estruturas de Lewis das seguintes espécies: CH_3^-; CH_4; CH_3^+; CH_3; CH_2^{2+}; CH_2^{2-}. (b) Identifique cada uma delas como sendo ou não um radical. (c) Coloque-as na ordem crescente de ângulos de ligação HCH. Explique suas escolhas.

3.74 Os halogênios formam compostos entre si. Esses compostos, chamados de *inter-halogênios*, têm a fórmula XX', XX'_3 e XX'_5, em que X representa o átomo de halogênio mais pesado. (a) Prediga suas estruturas e ângulos de ligação. Quais deles são polares? (b) Por que o halogênio mais leve não é o átomo central dessas moléculas?

3.75 A massa molar de um composto orgânico destilado da madeira é 32,04 $g \cdot mol^{-1}$ e ele tem a seguinte composição por massa: 37,5% de C, 12,6% de H e 49,9% de O. (a) Escreva a estrutura de Lewis do composto e determine os ângulos de ligação que envolvem os átomos de carbono e oxigênio. (b) Dê a hibridação dos átomos de carbono e oxigênio. (c) Prediga se a molécula é polar ou não polar.

3.76 Desenhe as estruturas de Lewis de cada uma das seguintes espécies e prediga a hibridação de cada átomo de carbono: (a) $H_3CCH_2^-$; (b) $H_3CCH_2^+$; (c) H_3CCH_2.

3.77 (a) Desenhe os orbitais ligantes e antiligantes que correspondem à ligação σ em H_2. (b) Repita o procedimento para HF. (c) Em que esses orbitais diferem?

3.78 (a) Imagine uma espécie hipotética "HeH". Que carga (magnitude e sinal) ela deveria ter para produzir a molécula ou íon mais estável possível? (b) Qual seria a ordem de ligação máxima que essa molécula ou íon poderia ter? (c) Se a carga dessa espécie aumentasse ou diminuísse de uma unidade, qual seria o efeito sobre a ligação da molécula?

3.79 (a) Coloque as seguintes moléculas na ordem crescente de comprimento da ligação C—F: CF^+, CF, CF^-. (b) Será que alguma dessas moléculas é diamagnética? Explique seu raciocínio.

3.80 Descreva o mais completamente possível a estrutura e as ligações do íon carbamato, $H_2NCO_2^-$. Os comprimentos das ligações C—O são 128 pm e o da ligação C—N, 136 pm.

3.81 A borazina, $B_3N_3H_6$, um composto que tem sido chamado de "benzeno inorgânico", devido a sua estrutura hexagonal semelhante (mas com átomos de B e de N alternados substituindo os átomos de C), é a base de uma extensa classe de compostos boro-nitrogênio. Escreva sua estrutura de Lewis e diga qual é a composição dos orbitais híbridos utilizados por cada átomo de B e de N.

3.82 Sabendo que o carbono tem valência quatro em quase todos os seus compostos e que ele pode formar cadeias e anéis de átomos de C, (a) desenhe duas das três possíveis estruturas de C_3H_6; (b) determine todos os ângulos de ligação de cada estrutura; (c) determine a hibridação dos átomos de carbono das duas estruturas; (d) verifique se as duas são estruturas de ressonância ou não e explique seu raciocínio.

3.83 Os dois orbitais atômicos que contribuem para o orbital antiligante da Eq. 2 são proporcionais a e^{-r/a_0}, em que r é a distância do ponto ao núcleo correspondente. Confirme que existe um plano nodal equidistante dos dois núcleos.

3.84 Lance em gráfico a amplitude dos orbitais ligantes e não ligantes das Eqs. 1 e 2, sabendo da informação dada no Exercício 3.83. Ignore os fatores de normalização e tome a distância internuclear como (a) a_0; (b) $2a_0$; (c) $5a_0$. Qual dessas três distâncias de ligação deve estar mais próxima do valor experimental?

3.85 Escreva a estrutura de Lewis, dê a fórmula VSEPR e identifique a forma molecular e os ângulos de ligação do íon inter-halogênio IF_6^-.

3.86 Moléculas de corantes têm importância comercial, porque são intensamente coloridas. A maioria das moléculas de corantes têm muitas ligações múltiplas e frequentemente são aromáticas. Por que isso é importante para as propriedades dos corantes?

3.87 Trate o sistema π de uma molécula de corante, composta por *N* átomos de C em uma cadeia conjugada, como se fosse uma caixa de comprimento *NR*, em que *R* é a distância média da ligação C—C. Sabendo que cada átomo contribui com um elétron e que cada estado da caixa pode acomodar dois elétrons, derive uma expressão para o comprimento de onda da luz absorvida pela transição de mais baixa energia. Seria necessário aumentar o número de átomos de carbono da cadeia ou seria necessário diminuir a cadeia para deslocar o comprimento de onda para valores mais altos? Veja a Técnica Principal 2, que vem logo depois destes exercícios.

3.88 Mostre que uma molécula com configuração π^4 tem uma distribuição eletrônica cilindricamente simétrica. *Sugestão*: Faça os orbitais π serem iguais a xf e yf, em que f é uma função que depende somente da distância do eixo internuclear.

3.89 Além de formar ligações σ e π semelhantes às dos orbitais p, os orbitais d podem se superpor para formar ligações δ. (a) Desenhe diagramas de superposição mostrando três maneiras diferentes de combinar os orbitais *d* para formar ligações. (b) Coloque os três tipos de ligação d-d — σ, π e δ — na ordem, da mais forte para a mais fraca.

3.90 Um orbital *s* e um orbital *p* em átomos diferentes podem se superpor para formar orbitais moleculares. Uma dessas combinações forma uma ligação σ e a outra é não ligante. Desenhe os diagramas que representam os dois tipos de superposição de orbitais que dão origem aos orbitais ligantes σ e não ligantes.

3.91 (a) Descreva as mudanças que podem ocorrer nas ligações do benzeno se dois elétrons forem removidos do HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta). Esse processo corresponderia à oxidação do benzeno a $C_6H_6^{2+}$. (b) Descreva as mudanças que podem ocorrer nas ligações se dois elétrons forem adicionados ao LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia). Esse processo corresponderia à redução do benzeno a $C_6H_6^{2-}$. Você esperaria que esses íons fossem diamagnéticos ou paramagnéticos?

3.92 (a) Confirme, utilizando a trigonometria, que os dipolos das três ligações de uma molécula trigonal piramidal, AB_3, não se cancelam e que a molécula é polar. (b) Mostre que os dipolos das quatro ligações de uma molécula tetraédrica, AB_4, se cancelam e que a molécula é apolar.

3.93 O benzino é uma molécula muito reativa de fórmula C_6H_4 que só pode ser detectada em baixas temperaturas. Ele está relacionado com o benzeno em função dos seis átomos de carbono do anel, mas, em lugar de três ligações duplas, a estrutura é normalmente desenhada com duas ligações duplas e uma ligação tripla. (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para a molécula do benzino. Indique, na estrutura, a hibridação de cada átomo de carbono. (b) Use sua compreensão das ligações químicas para explicar por que essa molécula deve ser muito reativa.

3.94 A estrutura de Lewis da cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$, um estimulante comum, é dada abaixo. (a) Dê a hibridação de cada átomo que não o hidrogênio. (b) Considerando sua resposta para a parte (a), estime os ângulos de ligação que envolvem cada átomo de carbono e de nitrogênio. (c) Procure na literatura química pela estrutura da cafeína e compare os parâmetros estruturais observados com suas predições.

3.95 O ciclo-propano, C_3H_6, é um hidrocarboneto formado por um anel de três átomos de carbono. (a) Determine a hibridação dos átomos de carbono. (b) Prediga os ângulos CCC e HCH de cada carbono, considerando sua resposta no item (a). (c) Quais devem ser os ângulos CCC "reais" do ciclo-propano? (d) Que característica define uma ligação σ em relação a uma ligação π, por exemplo? (e) Como as ligações σ do ciclo-propano ampliam a definição das ligações σ convencionais? (f) Faça um esquema dos orbitais moleculares para ilustrar sua resposta.

3.96 O diâmetro de uma molécula de C_{60} (Seção 15.12) é aproximadamente 700 pm. (a) Será que mais de um átomo de lantânio poderia ocupar o interior de uma molécula de C_{60}? (b) Como é possível reduzir o C_{60} (seis reduções, etapa por etapa, até C_{60}^{6-} já foram obtidas), também é possível que um ânion La^{3+} exista no interior de uma molécula de C_{60}. Será que dois íons de La^{3+} poderiam ser colocados dentro de uma molécula de C_{60}?

3.97 Em quais das seguintes moléculas pode ocorrer transição $n \rightarrow \pi^*$? Explique suas escolhas. (a) Ácido fórmico, HCOOH; (b) etino, C_2H_2; (c) metanol, CH_3OH; (d) cianeto de hidrogênio, HCN. Veja a Técnica Principal 2, que vem logo após estes exercícios.

3.98 As soluções de compostos que contêm íons Cu^{2+} em água são azuis devido à presença do íon complexo $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Esse íon absorve na região do visível? Sugira uma explicação. Veja a Técnica Principal 2, que vem logo após estes exercícios.

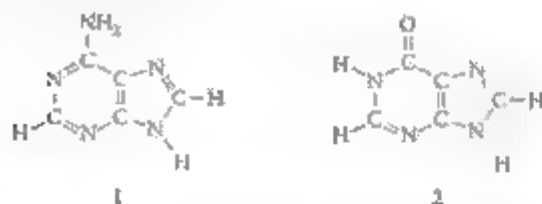
3.99 Examine as ligações em $CH_2{=}CHCHO$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis mais importante. Inclua todas as cargas formais diferentes de zero. (b) Identifique a composição das ligações e a hibridação de cada par isolado — por exemplo, escrevendo σ(H1s,C2sp²).

3.100 Observe as moléculas H_3CCH_3, H_2CCCH_2 e H_2CCCCH_2. (a) Desenhe estruturas de Lewis para elas. (b) Qual é a hibridação dos átomos C? (c) Que tipos de ligação existem entre os átomos de carbono (simples, dupla, etc.)? (d) Quais são os ângulos entre as ligações HCH, CCH e CCC dessas moléculas? (e) Será que todos os átomos de hidrogênio estão no mesmo plano? (f) Uma fórmula geral para moléculas desse tipo é $H_2C(C)_xCH_2$, em que *x* é 0, 1, 2, etc. O que pode ser dito sobre a orientação relativa dos átomos de H das extremidades da cadeia em função de *x*?

3.101 Na reação entre SbF_3 e CsF obtém-se, entre outros produtos, o ânion $[Sb_2F_7]^-$. Esse ânion não tem ligações F—F nem Sb—Sb. (a) Proponha uma estrutura de Lewis para o íon. (b) Dê um esquema de hibridação para os átomos de Sb.

3.102 As seguintes moléculas são bases que participam da estrutura dos ácidos nucleicos envolvidos no código genético. Identifique: (a) a hibridação de cada átomo de C e de N, (b) o

número de ligações σ e π, e (c) o número de pares isolados de elétrons das moléculas.

1 2

3.103 Assim como o $AlCl_3$ forma dímeros (Seção 2.11), no íon $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ dois dos átomos de Cl formam "pontes" entre os dois átomos de Bi. Proponha uma estrutura para o íon $[Bi_2Cl_8]^{2-}$.

3.104 O germânio forma uma série de ânions conhecidos como "germetos". No íon Ge_4^{x-}, os quatro átomos de Ge formam um tetraedro, com cada átomo de Ge ligando-se aos outros três. Cada átomo tem um par isolado de elétrons. Qual é o valor de x, a carga do ânion? Explique seu raciocínio.

3.105 Uma das formas do íon poliatômico I_5^- tem uma estrutura em V pouco comum: um átomo de I fica no vértice do V, com uma cadeia linear de dois átomos de I em cada braço. Os ângulos são 88° no átomo central e 180° nas cadeias laterais. Desenhe uma estrutura de Lewis para I_5^- que explique a forma descrita e indique a hibridação que você daria a cada átomo não terminal.

3.106 Moléculas e íons, como os átomos, podem ser isoeletrônicos, isto é, podem ter o mesmo número de elétrons. Por exemplo, CH_4 e NH_4^+ são isoeletrônicos. Eles têm, portanto, a mesma forma molecular. Identifique uma molécula ou íon que seja isoeletrônico com cada uma das seguintes espécies e mostre que cada par tem a mesma forma: (a) CO_3^{2-}; (b) O_3; (c) OH^-.

3.107 A molécula Al_2Cl_6, descrita na Seção 2.11, é polar ou não polar? Justifique sua conclusão.

3.108 A estrutura molecular do benzeno, C_6H_6, é planar. A estrutura molecular do ciclo-hexano, C_6H_{12}, é planar também? (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o ciclo-hexano. (b) Indique os ângulos de ligação de cada átomo. (c) Qual é sua conclusão sobre a forma da molécula do ciclo-hexano?

3.109 Os complexos dos metais dos blocos d e f podem ser descritos em termos de esquemas de hibridação, cada um associado com uma forma em particular. Lembrando que o número de orbitais atômicos hibridados deve ser o mesmo número de orbitais híbridos produzidos, relacione os orbitais híbridos sp^2d, sp^3d^3 e sp^3d^3f às seguintes formas: (a) bipirâmide pentagonal, (b) cubo, (c) quadrado plano.

3.110 (a) A fórmula do íon bromato, BrO_3^-, é semelhante à do íon clorato, ClO_3^-, mas as formas dos íons nitrato e fosfato têm números diferentes de átomos de oxigênio, como as dos íons nitrito e fosfito. Dê estruturas de Lewis para esses quatro íons e explique por que as fórmulas são diferentes. (b) Energia é transferida para os músculos no organismo através de mudanças no ATP, uma molécula que contém cadeias de íons fosfato ($-PO_2-O-PO_2-O-PO_2-O-$). Explique por que os íons fosfato podem se ligar dessa maneira, mas os íons nitrato não.

Ligações com a química

3.111 O peróxido de hidrogênio, H_2O_2, é um alvejante não tóxico utilizado em lavanderias industriais e domésticas em substituição ao cloro. O processo de alvejamento é uma oxidação e, quando o peróxido de hidrogênio age como alvejante, o único produto é água.

(a) Desenhe a estrutura de Lewis do peróxido de hidrogênio e determine as cargas formais de cada átomo. Qual é o número de oxidação do oxigênio no peróxido de hidrogênio? Qual é mais útil na predição da capacidade do H_2O_2 de agir como agente oxidante, a carga formal ou o número de oxidação? Explique seu raciocínio.

(b) Prediga os ângulos de ligação em torno de cada átomo de O em H_2O_2. Os átomos estão todos no mesmo plano? A molécula é polar ou não polar? Explique seu raciocínio.

(c) Escreva a configuração eletrônica de valência de (1) O_2, (2) O_2^-, (3) O_2^+, (4) O_2^{2-}. Dê, para cada espécie, a ordem de ligação esperada e indique quais, se alguma, são paramagnéticas.

(d) As seguintes distâncias de ligação foram encontradas: (1) O_2, 121 pm; (2) O_2^-, 134 pm; (3) O_2^+, 112 pm; (4) O_2^{2-}, 144 pm. Sugira uma explicação para essas diferenças na base das configurações da parte (c).

(e) Uma reação em que H_2O_2 age como agente oxidante é $Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$. Balanceie a equação e determine que massa de ferro(II) pode ser oxidada a ferro(III) por 54,1 mL de uma solução 0,200 M de $H_2O_2(aq)$. *Sugestão*: Lembre-se de balancear as cargas e as massas.

(f) O peróxido de hidrogênio também pode funcionar como redutor, como em $Fe^{3+}(aq) + H_2O_2(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2O(l) + O_2(g)$. Balanceie a equação e determine que massa de ferro(III) pode ser reduzida a ferro(II) por 35,6 mL de uma solução 0,200 M de $H_2O_2(aq)$. *Sugestão*: Lembre-se de balancear as cargas e as massas.

(g) O peróxido de hidrogênio deve ser mantido em garrafas escuras porque na presença da luz pode desproporcionar-se, isto é, oxidar-se e reduzir-se na reação $2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$. Quantos elétrons são transferidos na reação representada por essa equação?

(h) Embora os peróxidos não gerem resíduos perigosos, podem causar problemas na atmosfera. Se chegar à estratosfera, uma molécula de peróxido de hidrogênio pode quebrar-se em dois radicais OH, que ameaçam a camada de ozônio que protege a Terra de radiações perigosas. Use os dados da Tabela 2.4 para calcular a frequência mínima e o comprimento de onda correspondente da luz necessária para quebrar a ligação HO – OH.

TÉCNICA PRINCIPAL 2 Espectrometria de ultravioleta e visível

Todas as cores da vegetação a nossa volta são consequência da absorção e reflexão seletiva da luz visível. Se os nossos olhos fossem sensíveis à radiação ultravioleta – a radiação eletromagnética de comprimentos de onda menores (frequências maiores) do que os da luz violeta –, poderíamos ver uma variedade de cores ainda maior porque as substâncias também absorvem e refletem seletivamente na região do ultravioleta. As abelhas têm essa capacidade e podem "ver" na faixa do ultravioleta e no visível. A absorção e transmitância seletiva da luz visível e da radiação ultravioleta é a base de uma técnica espectroscópica de identificação de compostos e determinação de suas concentrações em amostras.

Técnica

Quando a radiação eletromagnética incide em uma molécula, ocorre excitação de elétrons para um estado de maior energia. A radiação de frequência ν (nu) pode aumentar a energia da molécula em ΔE:

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck. Esta é a *condição de frequência de Bohr*, que já encontramos na Seção 1.4. Nos comprimentos de onda típicos do ultravioleta (300 nm ou menos, que correspondem à frequência de aproximadamente 10^{15} Hz), um fóton possui energia suficiente para excitar os elétrons de uma molécula a outra distribuição. O estudo da absorção no visível e no ultravioleta, portanto, dá informações sobre os níveis eletrônicos de energia das moléculas.

Espectros de absorção no visível e no ultravioleta (UV) são medidos em espectrômetros de absorção. A fonte emite intensa radiação no visível ou no ultravioleta do espectro. Os comprimentos de onda podem ser selecionados com um prisma de vidro para a luz visível e com um prisma de quartzo ou uma rede de difração para a radiação ultravioleta (que é absorvida pelo vidro). A Figura 1 mostra um espectro típico de absorção, o da clorofila. Note que a clorofila absorve luz vermelha e azul, e reflete a luz verde presente na luz branca. É por isso que a maior parte da vegetação parece verde. O espectro ajuda a avaliação quantitativa da absorção e permite a análise precisa da capacidade de absorção de energia de uma molécula.

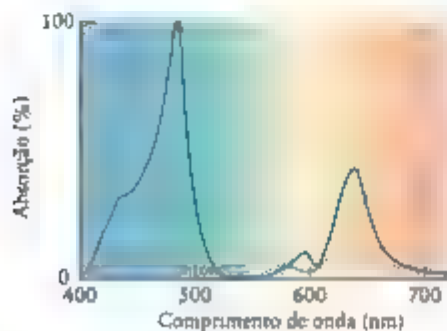



FIGURA 1 Espectro de absorção óptica da clorofila em um gráfico da percentagem de absorção contra o comprimento de onda. A clorofila *a* está em vermelho e a clorofila *b*, em azul.

Cromóforos

O aparecimento de certas bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta está ligado à presença de certos grupos característicos de átomos nas moléculas. Esses grupos de átomos são chamados de *cromóforos*, das palavras gregas para "que trazem a cor".

Um importante cromóforo é a ligação dupla carbono-carbono. Em termos da linguagem da teoria de orbitais moleculares, quando energia é absorvida ocorre uma transição eletrônica por excitação de um elétron de um orbital ligante π a um orbital antiligante π^*. Essa transição é conhecida como *transição π-π^** (*pi-pi estrela*) (Fig. 2). Essa transição ocorre em 160 nm, aproximadamente, na região do ultravioleta. A transição pode ocorrer, porém, na região do visível quando a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui. Isso ocorre se a molécula tiver uma cadeia de ligações simples e duplas alternadas. Essas ligações duplas "conjugadas" ocorrem em compostos como o caroteno (veja a estrutura 47 no Cap. 3), que é parcialmente responsável pela cor das cenouras, mangas e caquis. Compostos semelhantes são responsáveis pela cor dos camarões e dos flamingos. Essa transição também é a principal responsável pela visão, conforme explicado na Seção 3.7.

Outro cromóforo importante é o grupo carbonila, >C=O, que absorve em 280 nm, aproximadamente. A transição responsável por essa absorção é a excitação eletrônica de um par isolado do átomo de oxigênio (um elétron "não ligante", *n*) a um orbital vazio antiligante π^* da ligação dupla C=O (Fig. 3). Essa transição é chamada de *transição n-π^** (*n-pi estrela*).

Um íon de metal d também pode ser responsável pela cor, como se pode ver pela grande variedade de cores de complexos metálicos d (veja o Capítulo 16). Dois tipos de transição po-

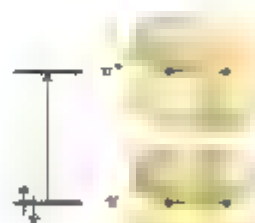



FIGURA 2 Na transição π-π^*, um elétron de um orbital ligante π é excitado a um orbital antiligante π^* vazio.

FIGURA 3 Em uma transição n-π^* do grupo carbonila, um elétron de um orbital não ligante (localizado no átomo de oxigênio) é excitado a um orbital antiligante π^* espalhado sobre os dois átomos.

dem estar envolvidos. No primeiro, chamado de *transição* d-d, um elétron é excitado de um orbital d, com uma certa energia, para um outro orbital d, com energia mais elevada. Como as diferenças de energia entre os orbitais d são muito pequenas, a luz visível tem a energia necessária para provocar essa excitação. As cores são absorvidas da luz branca e as amostras adquirem cores complementares às absorvidas (Fig. 4). Um segundo tipo de transição que envolve os orbitais d é a chamada *transição de transferência de carga*, na qual elétrons dos átomos ligados ao átomo central migram para orbitais d do metal ou vice-versa. Essa transferência de carga pode levar a uma absorção muito intensa. Ela é responsável, por exemplo, pela forte coloração roxa dos íons permanganato, MnO_4^-.

FIGURA 4 A cor percebida de um complexo, sob luz branca, é a cor complementar da luz que ele absorve. Nesta roda de cores, as cores complementares estão em posições opostas. Os números representam comprimentos de onda aproximados, em nanômetros.

Exercícios relacionados: 3.87, 3.97 e 3.98

Propriedades dos Gases

Quais são as ideias importantes? Podemos predizer as propriedades físicas de qualquer gás usando o conjunto de equações conhecido como "leis dos gases". Essas equações podem ser explicadas em termos de um modelo de gás em que as moléculas estão em movimento randômico permanente e estão tão separadas que não interagem umas com as outras, exceto durante breves colisões.

Por que precisamos estudar este assunto? Tratamos, nos primeiros três capítulos, da natureza dos átomos, moléculas e íons. A matéria é composta de um número muito grande dessas partículas e é preciso estudar as propriedades da matéria para ver como elas emergem das propriedades das partículas que a formam. Como os gases são o estado mais simples da matéria, as ligações entre as propriedades das moléculas e da matéria são relativamente simples de identificar. Usaremos esses conceitos em outros capítulos para estudar a termodinâmica, o equilíbrio e as velocidades de reações químicas.

O que devemos saber para entender o capítulo? Precisamos estar familiarizados com as unidades SI (Apêndice 1B) e os conceitos de força e energia (Seção A). Este capítulo também desenvolve as técnicas da estequiometria das reações (Seções L e M), estendendo-as aos gases.

O gás mais importante do planeta é a atmosfera, uma camada fina de gases presa pela gravidade à superfície da Terra. Metade de sua massa permanece abaixo da altitude de 5,5 km. Se estivéssemos longe, no espaço, em um ponto onde a Terra ficasse do tamanho de uma bola de futebol, a atmosfera pareceria ter apenas 1 mm de espessura (Fig. 4.1). No entanto, essa camada fina e delicada é essencial para a vida: ela nos protege da radiação de alta energia e fornece substâncias necessárias à vida, como o oxigênio, o nitrogênio, o dióxido de carbono e a água.

Onze dos elementos são gases nas condições normais (Fig. 4.2). O mesmo acontece com muitos compostos de massas moleculares baixas, como o dióxido de carbono, o cloreto de hidrogênio e compostos orgânicos como o metano, CH_4, do gás natural, e o propano, C_3H_8, do gás de fogão. Todas as substâncias que são gases nas temperaturas ordinárias são moleculares, exceto os seis gases nobres, que são monoatômicos (isto é, suas moléculas são formadas por um só átomo).

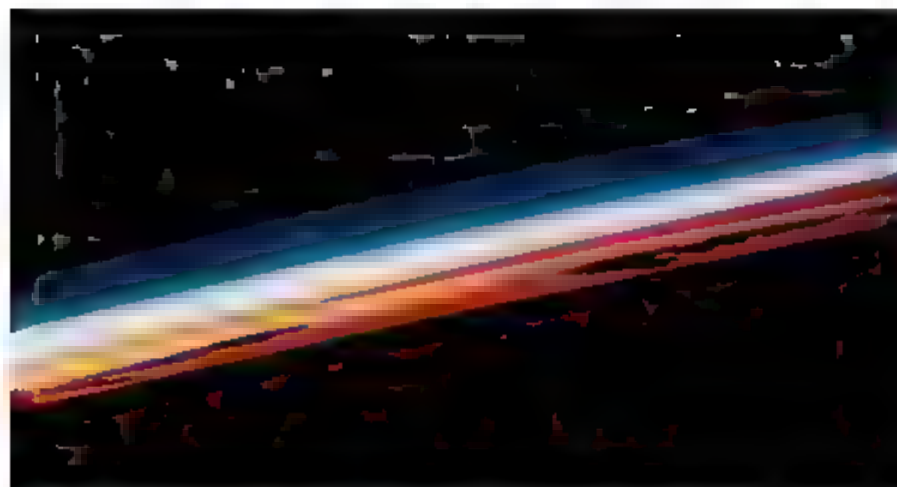



FIGURA 4.1 A fina camada da atmosfera terrestre vista do espaço.

FIGURA 4.2 Os 11 elementos que são gases nas condições normais. Note que eles ficam na parte superior à direita da Tabela Periódica.

Seguiremos, neste capítulo, um roteiro científico típico. Vamos coletar, inicialmente, observações experimentais sobre as propriedades dos gases e resumi-las matematicamente. Em seguida, formularemos um modelo molecular qualitativo simples para os gases, sugerido por essas observações, que, depois, expressaremos quantitativamente. Por fim, utilizaremos observações experimentais mais detalhadas para refinar o modelo, de modo a incluir as propriedades dos gases reais.

NATUREZA DOS GASES

Uma notável característica dos gases é que muitas das suas propriedades físicas são muito semelhantes, particularmente em pressões baixas. Por isso, em vez de descrever as propriedades dos gases uma de cada vez, podemos descrevê-las todas ao mesmo tempo.

4.1 Observação dos gases

As amostras de gases suficientemente grandes para serem estudadas são exemplos de **matéria em grosso** (*"bulk"*), isto é, matéria formada por número muito grande de moléculas. Suas propriedades são consequência do comportamento coletivo dessas partículas. Quando, por exemplo, fazemos uso de uma bomba de bicicleta, podemos ver que o ar é **compressível**, isto é, que ele pode ser confinado em um volume menor do que o volume original. O ato de reduzir o volume de uma amostra de gás é chamado de **compressão**. A observação de que os gases são mais compressíveis do que os sólidos e líquidos sugere que existe muito espaço livre entre as moléculas dos gases. Também sabemos, a partir da experiência diária, por exemplo, deixando escapar o ar de um balão inflado, que um gás também se expande rapidamente para encher o espaço disponível. Essa observação sugere que as moléculas se movem rapidamente e respondem prontamente a mudanças do volume que podem ocupar. Como a pressão do balão é a mesma em todas as direções, podemos inferir que o movimento das moléculas é caótico, sem que qualquer direção seja favorecida. Nossa primeira imagem primitiva de um gás poderia ser, então, a de uma coleção de moléculas amplamente espaçadas que passam umas pelas outras em incessante movimento aleatório e que mudam de direção e velocidade somente quando colidem. Usaremos, adiante no capítulo, observações mais quantitativas para refinar esse modelo simples.

O fato de os gases serem facilmente compressíveis e preencherem o espaço disponível sugere que suas moléculas estão muito afastadas umas das outras e em movimento caótico incessante.

4.2 Pressão

FIGURA 4.3 A pressão de um gás surge da colisão das moléculas com as paredes do recipiente. A "tempestade" de colisões mostrada na expansão exerce uma força quase estacionária nas paredes.

Animação 4.3

Se você já encheu um pneu de bicicleta ou apertou um balão cheio de ar, experimentou uma força oposta vinda do ar confinado. A **pressão**, P, de um gás é a força, F, exercida pelo gás, dividida pela área, A, sobre a qual a força se aplica:

$$P = \frac{F}{A} \qquad (1)$$

A unidade SI de pressão é o **pascal**, Pa:

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{kg}\ \text{m}^{-1}\ \text{s}^{-2}$$

Um pascal é uma unidade pequena de pressão: a atmosfera exerce cerca de 100.000 Pa (100 kPa) de pressão ao nível do mar; 1 Pa é a pressão que seria exercida por uma camada de água de 0,1 mm de espessura. Em termos do modelo dos gases que estamos desenvolvendo, a pressão que um gás exerce sobre as paredes do recipiente que o contém é o resultado das colisões das moléculas com a superfície do recipiente (Fig. 4.3). Quanto mais forte for a "tempestade" das moléculas sobre a superfície, maior será a força e, consequentemente, a pressão. Qualquer objeto na superfície da Terra é afetado por uma tempestade invisível de moléculas que o atinge continuamente e exerce uma força sobre ele. Até mesmo em um dia aparentemente tranquilo, estamos no meio de uma tempestade molecular.

A pressão exercida pela atmosfera pode ser medida de várias maneiras, mais comumente com manômetros. Quando usamos um manômetro para medir a pressão do ar em um pneu, estamos, na verdade, medindo a "pressão do manômetro", a diferença entre a

pressão dentro do pneu e a pressão atmosférica. Um pneu vazio tem pressão zero, porque a pressão dentro dele é igual à pressão atmosférica. Um manômetro ligado a um equipamento científico, entretanto, mede a pressão *verdadeira* no aparelho.

A pressão da atmosfera pode ser medida com um **barômetro**, um instrumento inventado no século XVII por Evangelista Torricelli, um aluno de Galileo. Torricelli (cujo nome significa, por coincidência, "torre pequena" em italiano) fabricou uma torre pequena de mercúrio líquido, que é muito denso. Ele selou um tubo longo de vidro em um dos lados, encheu-o com mercúrio e o inverteu em um becher (Fig. 4.4). A coluna de mercúrio caiu até que a pressão que ela exercia sobre a base se igualasse à pressão exercida pela atmosfera. Para interpretar as medidas feitas com um barômetro é preciso saber como a altura da coluna depende da pressão atmosférica.

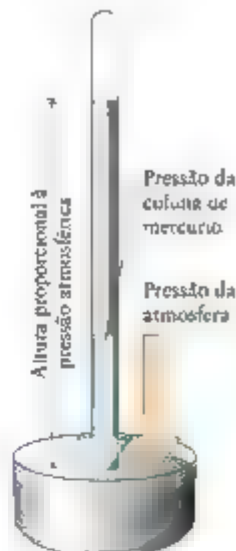
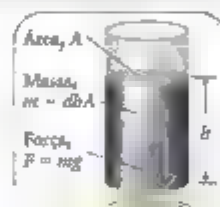



FIGURA 4.4 Um barômetro é usado para medir a pressão da atmosfera. A pressão atmosférica é equilibrada pela pressão exercida pela coluna de mercúrio que cai até a altura apropriada, deixando um vácuo acima dela. A altura da coluna é proporcional à pressão atmosférica.

COMO FAZEMOS ISSO?

Desejamos encontrar a relação entre a altura, h, da coluna de mercúrio e a pressão atmosférica, P. Suponhamos que a área da seção transversal da coluna é A. O volume de mercúrio da coluna é a altura do cilindro multiplicada pela área da seção transversal, $V = hA$. A massa, m, desse volume de mercúrio é o produto da densidade, d, pelo volume, ou $m = dV = dhA$. Essa massa de mercúrio é empurrada pela força da gravidade e a força total que esta última exerce sobre sua base é o produto da massa pela aceleração da queda livre (a aceleração devido à gravidade), g, ou $F = mg$. Então, a pressão na base da coluna, a força dividida pela área, é

De $P = F/A$ e $F = mg$:

$$P = \frac{\overbrace{F}^{mg}}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{\overbrace{dhA}^{m}\,g}{A} = dhg$$

Essa equação mostra que a pressão, P, exercida pela coluna de mercúrio é proporcional à altura da coluna. O mercúrio colocado em um tubo selado em uma das extremidades e invertido em uma piscina de mercúrio cairá até que a pressão exercida pelo mercúrio equilibre a pressão atmosférica. A altura da coluna, portanto, pode ser usada como uma medida da pressão atmosférica.

Mostramos que a pressão de um gás pode ser relacionada à altura h de uma coluna de líquido e à sua densidade por

$$P = dhg \qquad (2)$$

em que g é a aceleração da queda livre. A pressão é obtida em pascals quando a densidade, a altura da coluna e o valor de g são expressos em unidades SI.

Ponto para pensar: Será que você poderia usar um barômetro de mercúrio para medir a pressão em uma estação espacial?

EXEMPLO 4.1

Cálculo da pressão atmosférica a partir da altura de uma coluna de líquido

Suponhamos que a altura da coluna de mercúrio em um barômetro é 760. mm em 15°C. Qual é a pressão atmosférica em pascals? Em 15°C, a densidade do mercúrio é 13,595 $g\cdot cm^{-3}$ (que corresponde a 13.595 $kg\cdot m^{-3}$) e a aceleração da gravidade na superfície da Terra é 9,80665 $m\cdot s^{-2}$.

Antecipe Vimos que a pressão atmosférica está perto de 100 kPa, logo, esperamos um valor próximo a este.

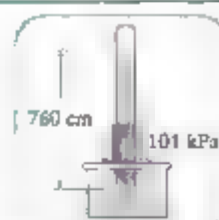
PLANEJE Usaremos a Eq. 2; neste caso, tudo que precisamos fazer é usar os dados e lembrar que 1 $kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}$ = 1 Pa.

Continua →

EXEMPLO 4.1 *Continuação*

RESOLVA

De $P = dhg$,

$$P = (13\,595\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) \times (0{,}760\ \text{m}) \times (9{,}806\,65\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2})$$
$$= 1{,}01 \times 10^5\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2} = 1{,}01 \times 10^5\ \text{Pa}$$

Avalie Essa pressão também pode ser escrita como 101 kPa, em que 1 kPa = 10^3 Pa. Este valor está próximo do esperado. A aceleração da queda livre varia na superfície da Terra e depende da altitude. Em todos os cálculos deste texto, usaremos o valor "padrão" de g, acima.

Teste 4.1A Qual é a pressão atmosférica em quilopascals se a altura da coluna de mercúrio que está em 15°C em um barômetro é 756 mm?

[***Resposta:*** 100. kPa]

Teste 4.1B A densidade da água em 20°C é 0,998 $g\cdot cm^{-3}$. Que altura tem a coluna de líquido de um barômetro de água em 20°C quando a pressão atmosférica corresponde a 760. mm de mercúrio?

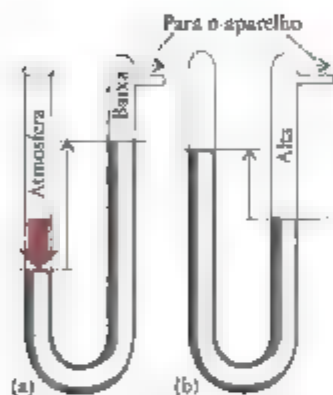



FIGURA 4.5 (a) Manômetro de tubo aberto. A pressão no interior do aparelho ao qual o tubo fino horizontal está ligado trabalha contra a pressão externa. Nessas condições, a pressão dentro do sistema é menor do que a pressão atmosférica em quantidade proporcional à diferença de altura do líquido nos dois braços. (b) Manômetro de tubo fechado. A pressão no aparelho ligado é proporcional à diferença das alturas do líquido nos dois braços. O espaço do lado fechado está sob vácuo.

Embora os **manômetros** eletrônicos sejam mais usados quando se deseja medir a pressão em uma aparelhagem de laboratório, às vezes prefere-se um manômetro de mercúrio (Fig.4.5). São tubos em forma de U ligados ao recipiente do experimento. O outro lado do tubo pode ser aberto à atmosfera ou selado. No caso do "manômetro de tubo aberto" (como o da Fig. 4.5a), a pressão no sistema é igual à da atmosfera quando os níveis do líquido em cada braço do tubo em U são iguais. Se, no manômetro aberto, o nível de mercúrio no lado do recipiente está acima do nível do que está do lado aberto, a pressão no interior do recipiente é inferior à pressão atmosférica. No caso do "manômetro de tubo fechado" (como o da Fig. 4.5b), um lado está ligado a um frasco fechado (o sistema) e o outro lado está sob vácuo. A diferença das alturas das duas colunas é proporcional à pressão no sistema.

Teste 4.2A Qual é a pressão em quilopascals dentro de um sistema quando o nível do mercúrio da coluna do lado do sistema, em um manômetro de mercúrio de tubo aberto, é 25 mm inferior ao da coluna do lado da atmosfera, quando a pressão atmosférica corresponde a 760. mmHg em 15°C?

[***Resposta:*** 105 kPa]

Teste 4.2B Qual é a pressão em milímetros de mercúrio dentro de um sistema quando um manômetro de mercúrio *fechado* acusa uma diferença de altura de 10. cm em 15°C?

A pressão de um gás, a força que o gás exerce dividida pela área em que ela se aplica, surge dos impactos entre suas moléculas.

4.3 Unidades alternativas de pressão

Embora a unidade SI de pressão seja o pascal (Pa), outras unidades também são muito utilizadas. A pressão atmosférica normal é de cerca de 100 kPa e é útil usar o **bar**, exatamente 100 kPa, como unidade:

$$1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}$$

Os mapas climáticos normalmente mostram as pressões em milibars (1 mbar = 10^{-3} bar = 10^2 Pa), com as pressões atmosféricas típicas sendo da ordem de 1.000 mbar.

A **pressão padrão** para a listagem de dados é definida atualmente como 1 bar, exatamente, e representada por P°. Entretanto, é uma convenção antiga usar a pressão corres-

pondente a 760 mm de mercúrio (escrito como 760 mmHg), que equivale a cerca de 101 kPa. Esta convenção inspirou o uso da unidade **atmosfera** (atm), que hoje é definida pela relação exata

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Note que 1 atm = 1,01325 bar; logo, 1 atm é ligeiramente maior do que 1 bar.

A unidade **milímetro de mercúrio** (mmHg) é definida em termos da pressão exercida por uma coluna de mercúrio de altura igual a 1 mm sob certas condições (15°C e um campo gravitacional padrão), mas ela está sendo substituída por uma unidade de magnitude semelhante, o torr (Torr). Esta unidade é definida pela relação exata

$$760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm}$$

Normalmente, é seguro usar as unidades mmHg e Torr uma pela outra, mas em trabalhos muito precisos é preciso lembrar que elas não são exatamente iguais (a diferença é inferior a uma parte por milhão).

Uma nota em boa prática. O nome da unidade torr, como todos os nomes derivados de nomes próprios, começa com letra minúscula. O símbolo da unidade, como todos os símbolos derivados de nomes próprios, começa com letra maiúscula (Torr).

A Tabela 4.1 sumaria as unidades de pressão. É importante conhecê-las e ser capaz de interconvertê-las. A pressão de 746 Torr, por exemplo, se converte em pascals pelo fator derivado da Tabela 4.1:

$$P = 746 \text{ Torr} \times \frac{133{,}322 \text{ Pa}}{1 \text{ Torr}} = 9{,}95 \times \overbrace{10^4 \text{ Pa}}^{10 \text{ kPa}} \quad \text{ou} \quad 99{,}5 \text{ kPa}$$

A pressão real exercida pela atmosfera varia com a altitude e o clima. A pressão na cabine de um jato comercial na altura de cruzeiro (10 km) é aproximadamente 200 Torr (cerca de 0,3 atm) e, por isso, as cabines de avião devem ser pressurizadas. Uma região de pressão atmosférica muito baixa, como uma área de baixa pressão na carta climática da Figura 4.6, tem em geral pressões da ordem de 0,98 atm ao nível do mar. Uma região típica de pressão alta chega a 1,03 atm.

TABELA 4.1 Unidades de pressão*

Unidade SI: pascal (Pa)
1 Pa = 1 kg·m^{-1}·s^{-2} = 1 N·m^{-2}
Unidades convencionais
1 bar = 10^5 Pa = 100 kPa
1 atm = 1,013 25 × 10^5 Pa = 101,325 kPa
1 atm = 760 Torr
1 Torr (1 mmHg) = 133,322 Pa
1 atm = 14,7 lb·inch^{-2} (psi)

* Os valores em negrito são exatos. Veja no final do livro mais relações. N, newton. Note que 1 mmHg é igual a 1 Torr a menos de 1 parte em 10^7.

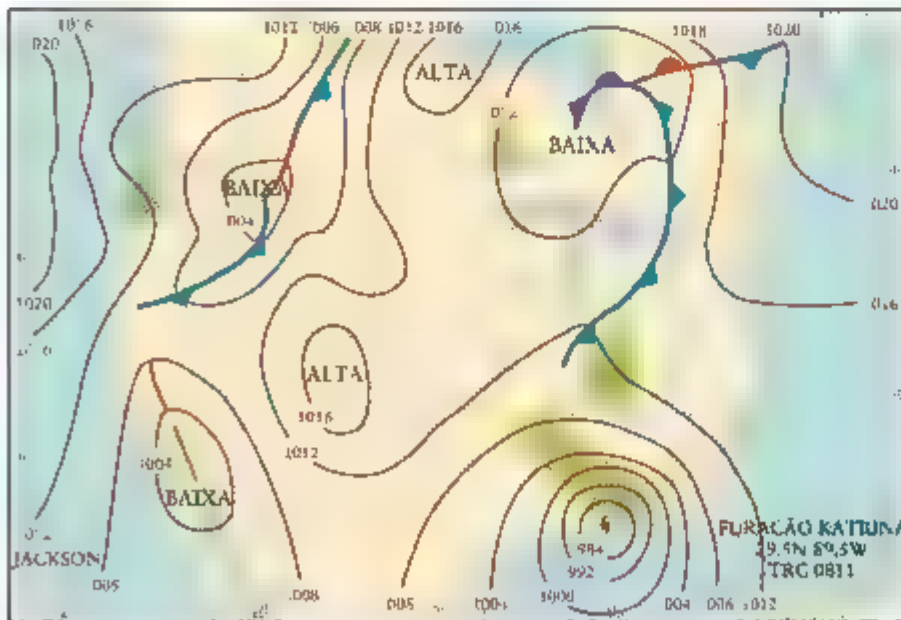



FIGURA 4.6 Mapa meteorológico típico que mostra a América do Norte durante o furacão Katrina, em 2005. As curvas são chamadas de isóbaras e são contornos de pressão atmosférica constante. As regiões de baixa pressão (vistas sobre a Louisiana) são chamadas de ciclones, e as de alta pressão (vistas sobre o Canadá) são chamadas de anticiclones. Todas as pressões estão em milibars. A pressão mais baixa no mapa é 984 mbar, no centro do furacão. Antes de atingir a terra, a pressão no centro do furacão chegou a cair até 902 mbar.

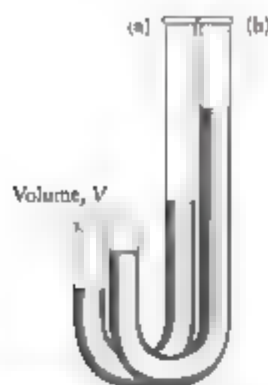
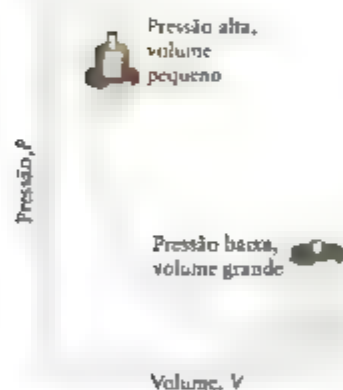



FIGURA 4.7 (a) No experimento de Boyle, um gás é aprisionado pelo mercúrio no lado fechado de um tubo em forma de J. (b) O volume do gás aprisionado diminui quando a pressão sobre ele aumenta pela adição de mercúrio pelo lado aberto do tubo.

Teste 4.3A O Centro Americano de Furacões (USNHC) declarou que a pressão no olho do Furacão Katrina (2005) chegou a 902 mbar. Quanto é essa pressão em atmosferas?

[Resposta: 0,890 atm]

Teste 4.3B A pressão atmosférica na cidade de Denver, no Colorado, Estados Unidos, chegou certo dia a 630. Torr. Expresse essa pressão em pascals.

As unidades práticas de pressão são torr e atmosfera. A unidade SI é o pascal. As unidades de pressão se interconvertem segundo as informações da Tabela 4.1.

LEIS DOS GASES

Os sumários das propriedades dos gases, particularmente a variação da pressão com o volume e a temperatura, são conhecidos como as "leis dos gases". As primeiras medidas confiáveis das propriedades dos gases foram feitas pelo cientista anglo-irlandês Robert Boyle, em 1662, ao estudar o efeito da pressão sobre o volume. Um século e meio depois, um passatempo novo, o uso de balões de ar quente, motivou dois cientistas franceses, Jacques Charles e Joseph-Louis Gay-Lussac, a descobrirem outras leis dos gases. Charles e Gay-Lussac descobriram como a temperatura de um gás afeta sua pressão, volume e densidade. O cientista italiano Amedeo Avogadro contribuiu ao estabelecer a relação entre o volume e o número de moléculas da amostra e, portanto, ajudou a estabelecer a realidade dos átomos.

4.4 Observações experimentais

Boyle usou um tubo longo de vidro moldado em forma de J, com o lado menor lacrado (Fig. 4.7), no qual verteu mercúrio, prendendo ar no lado menor do tubo. Quanto mais mercúrio ele adicionava, mais o gás era comprimido. Ele concluiu que o volume de uma quantidade fixa de gás (o ar, neste caso) diminui quando a pressão sobre ele aumenta. A Figura 4.8 mostra um gráfico da dependência. A curva da figura é uma **isoterma**, que é um termo geral para um gráfico em temperatura constante. Uma **variação isotérmica** ocorre em temperatura constante. Os cientistas procuram sempre colocar os dados experimentais em gráficos de modo a obter linhas retas, porque esses gráficos são mais fáceis de identificar, analisar e interpretar. Obtém-se uma linha reta com os dados de Boyle quando se faz o gráfico da pressão contra o inverso do volume (Fig. 4.9). Isso significa que:

FIGURA 4.8 A lei de Boyle resume o efeito da pressão sobre o volume de uma quantidade fixa de gás em temperatura constante. Quando a pressão da amostra de gás aumenta (o que é representado pelo peso maior sobre o pistão), o volume diminui.

Lei de Boyle: Para uma quantidade fixa de gás em temperatura constante, o volume é inversamente proporcional à pressão.

A lei de Boyle é escrita como

$$\text{Volume} \propto \frac{1}{\text{pressão}} \quad \text{ou, mais simplesmente,} \quad V = \frac{\text{constante}}{P}$$

ou, ainda,

$$PV = \text{constante (em } n \text{ e } T \text{ constantes)} \qquad (3a)$$

Suponha que a pressão e o volume de uma quantidade fixa de um gás no início de um experimento são P_1 e V_1, logo, no começo, P_1V_1 = constante. No fim do experimento, a pressão

FIGURA 4.9 Em um gráfico da pressão contra 1/volume, obtém-se uma linha reta. A lei de Boyle falha em pressões altas e não se obtém uma linha reta nessas regiões (não mostradas).

e o volume são P_2 e V_2, mas P_2V_2 é igual à mesma constante (desde que a temperatura não tenha mudado). Segue-se que podemos escrever

$$P_2V_2 = P_1V_1 \quad (3b)$$

para essa mudança isotérmica.

Volume, V

Temperatura, T

FIGURA 4.10 Quando a temperatura de um gás aumenta e seu volume pode mudar em pressão constante (como representado pelo peso constante que age sobre o pistão), o volume aumenta. Um gráfico do volume contra a temperatura é uma linha reta.

Teste 4.4A Uma amostra de neônio cujo volume é 10,0 L em 300. Torr se expande isotermicamente em um tubo evacuado cujo volume é 20,0 L. Qual é a pressão final do neônio no tubo?

[*Resposta*: 150. Torr]

Teste 4.4B Em uma refinaria de petróleo, um cilindro de 750. L contendo o gás etileno em 1,00 bar foi comprimido isotermicamente até 5,00 bar. Qual é o volume final da amostra?

Charles e Gay-Lussac levaram a cabo várias experiências com o objetivo de melhorar o desempenho de seus balões. Eles descobriram que, mantendo constante a pressão, o volume de um gás aumenta quando a temperatura aumenta. Ao colocar em gráfico o volume contra a temperatura, obtém-se uma linha reta (Fig. 4.10). Pode-se concluir que

Lei de Charles: O volume de uma quantidade fixa de gás sob pressão constante varia linearmente com a temperatura.

O nome de Gay-Lussac é, às vezes, associado à lei, mas "Lei de Charles" é mais comum.

A lei de Charles tem uma implicação muito importante. Quando as linhas retas obtidas de medidas semelhantes em diferentes gases e a diferentes pressões são colocadas em gráfico e extrapoladas (isto é, estendidas para além da faixa dos dados), pode-se ver que todas elas se encontram no volume zero em −273,15°C (Fig. 4.11). Esse ponto não pode ser alcançado na prática, porque nenhum gás real tem volume zero e todos os gases reais se condensam a líquidos antes de alcançar esta temperatura. Além disso, como um volume não pode ser negativo, a temperatura −273,15°C deve ser a mais baixa possível. Este é o valor que corresponde a zero na escala Kelvin. Em conseqüência, se usarmos a temperatura absoluta, T, podemos escrever a lei de Charles como

A escala Kelvin de temperaturas absolutas está descrita no Apêndice 1B: a temperatura em kelvins (K) é obtida somando-se 273,15 à temperatura em graus Celsius (°C).

Volume ∝ temperatura absoluta ou, de forma mais simples, $V = \text{constante} \times T$ **(4a)**

Uma expressão semelhante resume a variação linear da pressão de uma amostra de gás que é aquecido em um recipiente de volume fixo. A pressão experimental pode ser extrapolada para a pressão zero em −273,15°C (Fig. 4.12). Portanto, como Gay-Lussac foi capaz de mostrar:

Pressão ∝ temperatura absoluta ou, de forma mais simples, $P = \text{constante} \times T$ **(4b)**

Isso significa que quando a temperatura absoluta dobra, a pressão também dobra, mantidos constantes a quantidade e o volume do gás.

FIGURA 4.11 A extrapolação de dados como os da Fig. 4.10 para um certo número de gases sugere que o volume de cada gás deve ser igual a 0 em $T = 0$ (−273°C). Os dados extrapolados estão em cinza. Na prática, todos os gases se condensam a líquidos antes de alcançar esta temperatura.

FIGURA 4.12 A pressão de uma quantidade fixa de gás em um recipiente de volume constante é proporcional à temperatura absoluta. Note o aumento da pressão no cilindro (representada pelo aumento do peso sobre o pistão) com o aumento da temperatura.

Uma nota em boa prática: Note que o volume (ou a pressão) dobra quando a temperatura dobra na escala *absoluta* (Kelvin), não na escala Celsius. O aumento de 20°C a 40°C corresponde a um aumento de 293 K a 313 K, um aumento de 7%, somente.

Teste 4.5A Um tanque rígido de oxigênio colocado no exterior de um edifício tem a pressão de 20,00 atm às 6 horas da manhã, quando a temperatura é 10.°C. Qual será a pressão no tanque às 18 horas, quando a temperatura chega a 30.°C?

[*Resposta:* 21,4 atm]

Teste 4.5B Uma amostra do gás hidrogênio sob 760. mmHg na temperatura de 20 °C é aquecida até 300.°C em um recipiente de volume constante. Qual é a pressão final da amostra?

Outra contribuição para nossa compreensão dos gases foi dada pelo cientista italiano Amedeo Avogadro:

> **Princípio de Avogadro:** Nas mesmas condições de temperatura e pressão, um determinado número de moléculas de gás ocupa o mesmo volume, independentemente de sua identidade química.

Princípio de Avogadro e não lei, porque ele se baseia não somente em observações experimentais, mas também em um modelo da matéria – a matéria feita de moléculas. Mesmo que não haja mais dúvidas de que a matéria é feita de átomos e moléculas, ele continua sendo um princípio e não uma lei.

O princípio de Avogadro é comumente expresso em termos do **volume molar**, V_m, o volume ocupado por um mol de moléculas:

$$\text{Volume molar} = \frac{\text{volume}}{\text{quantidade}} \quad \text{ou, simplesmente,} \quad V_m = \frac{V}{n} \tag{5a}$$

e podemos escrever

$$V = nV_m \tag{5b}$$

O volume molar de todos os gases é de cerca de 22 L·mol^{-1} em 0°C e 1 atm (Fig 4.13).

Teste 4.6A Alguém encheu um balão atmosférico de hélio em −20 °C e, em uma determinada pressão, com $1{,}2 \times 10^3$ mol de He até completar o volume de $2{,}5 \times 10^4$ L. Qual é o volume molar do hélio em −20.°C?

[*Resposta:* 21 L·mol^{-1}]

Teste 4.6B Um tanque grande de armazenamento de gás natural contém 200. mol de $CH_4(g)$ sob 1,20 atm. Outros 100. mol de $CH_4(g)$ entram no tanque em temperatura constante. Qual é a pressão final no tanque?

Todas as propriedades que resumimos são coerentes com o modelo molecular de um gás formado por moléculas muito afastadas em movimento incessante. A lei de Boyle é coerente com o modelo porque a compressão aumenta o número de moléculas em um dado volume de amostra e, portanto, aumenta o número de colisões das moléculas com as paredes do recipiente. O resultado é que a pressão que elas exercem aumenta (Fig. 4.14). O efeito da temperatura sobre a pressão de um gás sob volume constante sugere um novo aspecto: *quando a temperatura de um gás aumenta, a velocidade média das moléculas aumenta.* Como resultado desse aumento na velocidade média, as moléculas chocam-se com as paredes com frequência maior e com mais força. Portanto, o gás exerce pressão maior quando a temperatura aumen-

FIGURA 4.13 Volumes molares (em litros por mol) de vários gases, em 0°C e 1 atm. Os valores são muito semelhantes e próximos do volume molar de um gás ideal nessas condições, 22,41 L·mol^{-1} (Seção 4.5).

ta sob volume constante. Podemos usar esse mesmo modelo de gás para explicar o efeito da temperatura sobre o volume de um gás sob pressão constante. Para impedir o aumento da pressão sob temperatura constante, o volume disponível para o gás deve aumentar, para que menos moléculas possam se chocar com as paredes no mesmo intervalo de tempo. Por fim, o princípio de Avogadro é coerente com o modelo porque, para manter a pressão constante quando mais moléculas são colocadas em um recipiente, seu volume deve aumentar.

As três propriedades de um gás expressas pelas Eqs. 3, 4 e 5 podem ser combinadas em uma única expressão que relaciona a pressão (P), o volume (V), a temperatura (T) e o número de mols (n) de um gás:

$$PV = \text{constante} \times nT$$

Assim, se a temperatura e a quantidade são constantes, PV é constante (lei de Boyle). Se a pressão e a quantidade de gás são constantes, V é proporcional a T (lei de Charles). Se a pressão e a temperatura são constantes, o volume é proporcional a n (princípio de Avogadro). Quando a constante de proporcionalidade das leis é escrita como R, essa expressão é conhecida como a **lei dos gases ideais**:

$$PV = nRT \qquad (6)^*$$

A constante R é chamada de **constante dos gases** e tem o mesmo valor para todos os gases. Como R não depende da natureza do gás, dizemos que ela é uma "constante universal". O valor da constante dos gases pode ser obtido da medida de P, V, n e T, e da substituição dos dados em $R = PV/nT$. Em unidades SI (pressão em pascals, volume em metros cúbicos, temperatura em kelvins e quantidade em mols), R é obtido em joules por kelvin por mol: $R = 8{,}314\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$. A Tabela 4.2 lista os valores de R em diferentes unidades.

Uma nota em boa prática: Para evitar atrapalhá-lo com os dados, normalmente daremos os valores das constantes fundamentais com três casas decimais. Nos cálculos, você deve usar os valores mais precisos dados nas tabelas, inclusive as do final do livro.

A lei dos gases ideais é um exemplo de uma **equação de estado**, isto é, uma expressão que mostra como a pressão de uma substância – neste caso, um gás – se relaciona com a temperatura, o volume e a quantidade de substância na amostra. Um gás hipotético que obedece à lei dos gases ideais sob todas as condições é chamado de **gás ideal**. Todos os gases reais obedecem à Eq. 6 com precisão crescente à medida que a pressão é reduzida até chegar a zero, que nós escrevemos como $P \to 0$. A lei dos gases ideais, portanto, é um exemplo de uma lei-limite, isto é, uma lei que só é válida dentro de certos limites – neste caso, quando $P \to 0$. Embora a lei dos gases ideais seja uma lei-limite, ela é, na realidade, razoavelmente correta em pressões normais, logo, podemos usá-la para descrever o comportamento de muitos gases nas condições normais.

A lei dos gases ideais, PV = nRT, é uma equação de estado que resume as relações que descrevem a resposta de um gás ideal a mudanças de pressão, volume, temperatura e quantidade de moléculas. Ela é um exemplo de lei-limite.

FIGURA 4.14 (a) A pressão de um gás tem origem no impacto de suas moléculas nas paredes do recipiente. (b) Quando o volume da amostra diminui, existem mais moléculas em um dado volume e ocorre um número maior de colisões com a mesma área da parede em um dado intervalo de tempo. Como o número de impactos na parede aumentou, o mesmo ocorre com a pressão.

TABELA 4.2 Constante dos gases, R

$8{,}205\,74 \times 10^{-2}$ L·atm·K^{-1}·mol^{-1}
$8{,}314\,47 \times 10^{-2}$ L·bar·K^{-1}·mol^{-1}
$8{,}314\,47$ L·kPa·K^{-1}·mol^{-1}
$8{,}314\,47$ J·K^{-1}·mol^{-1}
$62{,}364$ L·Torr·K^{-1}·mol^{-1}

4.5 Aplicações da lei dos gases ideais

Vimos como usar as leis, separadamente, para predizer novas condições quando uma só variável é alterada, como, por exemplo, o aquecimento de uma quantidade fixa de gás sob volume constante. A lei dos gases ideais permite predições quando duas ou mais variáveis são alteradas simultaneamente.

Para fazer os cálculos, levamos em conta que, se as condições iniciais de um gás são n_1, P_1, V_1 e T_1, a Eq. 6 permite escrever $P_1V_1 = n_1RT_1$, ou $P_1V_1/n_1T_1 = R$. Depois da mudança, as condições passam a ser n_2, P_2, V_2 e T_2. Como a lei dos gases ideais ainda se aplica, sabemos que $P_2V_2/n_2T_2 = R$. Como R é uma constante, podemos igualar P_1V_1/n_1T_1 e P_2V_2/n_2T_2, para obter

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \qquad (7)^*$$

Essa expressão é chamada de **lei dos gases combinada**. Ela é uma consequência direta da lei dos gases ideais e não uma nova lei.

CAIXA DE FERRAMENTAS 4.1 Como usar a lei dos gases ideais

BASE CONCEITUAL

A lei dos gases ideais, Eq. 6 ($PV = nRT$), resume a observação de que o volume é inversamente proporcional à pressão e diretamente proporcional à quantidade de gás e à temperatura absoluta. Ela pode ser usada para gases reais em pressões baixas.

PROCEDIMENTO

Cálculo da pressão, volume ou temperatura de uma dada amostra.

Etapa 1 Expresse a temperatura em kelvins e a quantidade em mols.

Etapa 2 Para usar diretamente a Eq. 6, rearranje a equação $PV = nRT$ para colocar a quantidade desejada à esquerda e as demais quantidades à direita.

Etapa 3 Substitua os dados. Se necessário, converta a massa em gramas para quantidade de mols. Selecione o valor de R na Tabela 4.2 que corresponda às unidades de pressão e volume que você vai usar. Se preferir, converta as unidades de pressão para corresponder ao valor de R que você prefere usar.

O procedimento está ilustrado no Exemplo 4.2.

Cálculo da resposta de um gás a mudanças de condições

As condições inicial e final de um gás que sofre uma determinada mudança estão relacionadas na Eq. 7 ($P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$). Para usar essa relação:

Etapa 1 Rearranje a relação de modo que a quantidade desejada esteja à esquerda e as demais à direita. Cancele as quantidades que não sofreram alteração.

Etapa 2 Substitua os dados e verifique se o resultado está de acordo com o que você esperava.

O procedimento está ilustrado nos Exemplos 4.3 e 4.4.

EXEMPLO 4.2

Cálculo da pressão de uma determinada amostra

Em um tubo de raios catódicos, que até recentemente era muito usado em aparelhos de TV e monitores de computador, o feixe de elétrons é dirigido diretamente a uma tela que emite luz ao ser atingida. Você alguma vez desejou saber qual é a pressão dentro do tubo? Estime a pressão (em atmosferas), levando em conta que o volume do tubo é 5,0 L, sua temperatura é 23°C, e que ele contém 0,10 μg de gás nitrogênio.

Antecipe Podemos suspeitar que a pressão é muito pequena. Se não fosse assim, as colisões do feixe de elétrons com as moléculas de gás iriam borrar a imagem.

PLANEJE Converta massa em quantidade de N_2 e transforme a temperatura em kelvins. Proceda como sugerido na Caixa de Ferramentas 4.1.

RESOLVA

Etapa 1 Converta a massa em quantidade ($n = m/M$) e a temperatura de graus Celsius em kelvins (adicione 273,15).

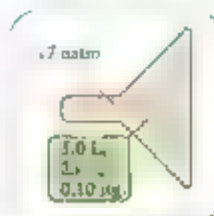
$$n = \frac{\overbrace{1{,}0 \times 10^{-7}\,\text{g}}^{0{,}10\ \mu\text{g}}}{28{,}02\ \text{g·mol}^{-1}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-7}}{28{,}02}\ \text{mol}$$

$$T = (23 + 273{,}15)\ \text{K} = 296\ \text{K}$$

Etapa 2 De $PV = nRT$, $P = nRT/V$

Etapa 3 Substitua os dados, com R em L·atm·K^{-1}·mol^{-1}.

$$P = \left(\frac{1{,}0 \times 10^{-7}}{28{,}02}\ \text{mol}\right) \times \frac{(8{,}206 \times 10^{-2}\ \text{L·atm·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (296\ \text{K})}{5{,}0\ \text{L}}$$

$$= 1{,}7 \times 10^{-8}\ \text{atm}$$

Avalie A pressão de $1{,}7 \times 10^{-8}$ atm corresponde a 1,7 mPa, uma pressão muito baixa como antecipamos. A maior parte dos tubos de raios catódicos era desenhada para trabalhar perto dessa pressão.

Teste 4.7A Calcule a pressão (em quilopascals) exercida por 1,0 g de dióxido de carbono em um balão de volume 1,0 L em 300. °C.

[*Resposta:* $1,1 \times 10^2$ kPa]

Teste 4.7B Um motor de automóvel mal regulado, em marcha lenta, pode liberar até 1,00 mol de CO por minuto na atmosfera. Que volume de CO, ajustado para 1,00 atm, é emitido por minuto em 27°C?

EXEMPLO 4.3

Uso da lei combinada dos gases quando uma variável se altera

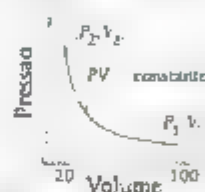
Imagine que ao se empurrar o pistão de uma bomba de bicicleta, o volume dentro da bomba diminui de 100. cm³ para 20. cm³ antes que o ar comprimido flua para o pneu. Suponha que a compressão é isotérmica. Calcule a pressão do ar comprimido na bomba, se a pressão inicial é 1,00 atm.

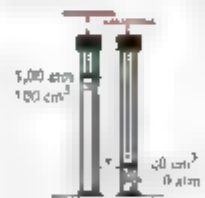
Antecipe O volume se reduz por um fator de 5, logo podemos esperar um volume cinco vezes maior.

PLANEJE Siga o segundo procedimento da Caixa de Ferramentas 4.1. Somente a pressão e o volume mudam, logo todas as demais variáveis se cancelam e tem-se a lei de Boyle.

RESOLVA

Etapa 1 Rearranje $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$ para encontrar P_2 multiplicando ambos os lados por n_2T_2/V_2 e fazendo $n_2 = n_1$ (sem mudança de quantidade) e $T_2 = T_1$ (sem mudança de temperatura).

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \times \frac{n_2T_2}{V_2} = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \times \frac{n_1T_1}{V_2} = P_1 \times \frac{V_1}{V_2}$$

Etapa 2 Substitua os dados.

$$P_2 = (1,00 \text{ atm}) \times \frac{100. \text{ cm}^3}{20. \text{ cm}^3} = 5,0 \text{ atm}$$

Avalie A pressão final, como esperado, é maior por um fator de 5 (mais precisamente 5,0).

Teste 4.8A Uma amostra do gás argônio de volume 10,0 mL em 200. Torr se expande isotermicamente em um tubo sob vácuo de volume 0,200 L. Qual é a pressão final do argônio no tubo?

[*Resposta:* 10,0 Torr]

Teste 4.8B Uma amostra de ar seco no cilindro de um motor de teste de 80. cm³ e 1,00 atm é comprimida isotermicamente até 3,20 atm sob a ação de um pistão. Qual é o volume final da amostra?

EXEMPLO 4.4

Uso da lei dos gases combinada quando duas variáveis se alteram

Em uma experiência para investigar as propriedades do gás refrigerante usado em um sistema de ar-condicionado, determinou-se que 500. mL de uma amostra, em 28,0°C, exercem 92,0 kPa de pressão. Que pressão exercerá a amostra quando for comprimida até 300. mL e resfriada até −5,0°C?

Antecipe Nosso problema é julgar se a compressão, que aumenta a pressão, domina ou não o efeito do resfriamento, que a abaixa. Na escala Kelvin, a mudança de temperatura é muito pequena, logo podemos suspeitar que a compressão irá dominar.

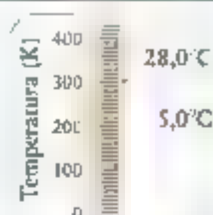
Continua →

EXEMPLO 4.4 *Continuação*

PLANEJE Siga o procedimento sugerido na Caixa de Ferramentas 4.1.

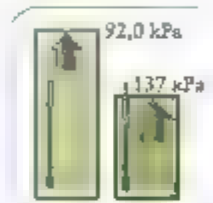
RESOLVA

Etapa 1 Converta a temperatura em kelvins.

$$T_1 = (273{,}15 + 28{,}0)\ \text{K} = 301{,}2\ \text{K}$$
$$T_2 = (273{,}15 - 5{,}0)\ \text{K} = 268{,}2\ \text{K}$$

Etapa 2 Rearranje $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$ para encontrar P_2, como no Exemplo 4.3, mas escreva somente $n_1 = n_2$.

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \times \frac{n_2T_2}{V_2} \overset{n_2=n_1}{=} P_1 \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

Etapa 3 Substitua os dados.

$$P_2 = 92{,}0\ \text{kPa} \times \frac{500.\ \text{mL}}{300.\ \text{mL}} \times \frac{268{,}2\ \text{K}}{301{,}2\ \text{K}}$$
$$= 137\ \text{kPa}$$

Avalie O resultado é o aumento de pressão. Neste exemplo, a compressão tem um efeito maior do que a diminuição da temperatura, como suspeitamos.

Teste 4.9A Uma parcela (termo técnico usado em meteorologia para uma pequena região da atmosfera) de ar cujo volume é $1{,}00 \times 10^5$ L em 20.°C e 1,00 atm se eleva em um dos lados de uma montanha. No alto, onde a pressão é 0,750 atm, a parcela de ar esfriou até 10.°C. Qual é o volume da parcela nesse ponto?

[***Resposta:*** $1{,}29 \times 10^5$ L]

Teste 4.9B Um balão atmosférico está cheio de gás hélio em 20.°C e 1,00 atm. O volume do balão é 250. L. Quando o balão sobe até uma camada de ar onde a temperatura é 30.°C, o volume se expande até 800. L. Qual é a pressão da atmosfera nesse ponto?

A lei dos gases ideais também pode ser usada para predizer o volume molar de um gás ideal sob quaisquer condições de temperatura e pressão. Para fazer isso, combinamos as Equações 5a ($V_m = V/n$) e 6 (como $V = nRT/P$), escrevendo

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{nRT/P}{n} = \frac{RT}{P} \qquad (8)$$

Em **condições normais de temperatura e pressão** (CNTP), isto é, exatamente 25°C (298,15 K) e 1 bar, as condições normalmente usadas para relatar dados químicos, o volume molar de um gás ideal é 24,79 L·mol^{-1}, que é aproximadamente o volume de um cubo com 30,48 cm de aresta (Fig. 4.15). A expressão **temperatura e pressão padrões** (STP – *standard temperature and pressure*), significa exatamente 0°C e 1 atm, as condições que eram usadas para relatar os dados e que ainda são muito usadas em alguns cálculos. Nas STP, o volume molar de um gás ideal é 22,41 L·mol^{-1}. Observe o valor ligeiramente menor: a temperatura é mais baixa e a pressão ligeiramente maior, logo a mesma quantidade de moléculas de gás ocupa um volume menor do que nas CNTP.

A Tabela 4.3 dá os volumes molares de um gás ideal sob várias condições comumente encontradas. Para obter o volume de uma quantidade conhecida de gás em uma temperatura e pressão especificadas, basta multiplicar o volume molar *naquela temperatura e pressão* pelo número de mols. Outra maneira é usar a lei dos gases ideais para calcular o volume.

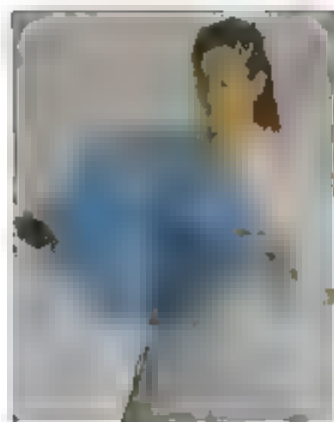



FIGURA 4.15 O cubo azul é o volume (25 L) ocupado por 1 mol de moléculas de gás ideal em 25°C e 1 bar.

TABELA 4.3 Volume molar de um gás ideal

Temperatura	Pressão	Volume molar ($L\cdot mol^{-1}$)
0 K	0	0
0°C	1 atm	22,4140
0°C	1 bar	22,7110
25°C	1 atm	24,4654
25°C	1 bar	24,7896

Teste 4.10A Calcule o volume ocupado por 1,0 kg de hidrogênio em 25°C e 1,0 atm.

[*Resposta:* $1,2 \times 10^4$ L]

Teste 4.10B Calcule o volume ocupado por 2,0 g de hélio em 25°C e 1,0 atm.

A lei dos gases combinada descreve como um gás responde a mudanças de condição. As condições normais de temperatura e pressão (CNTP) são 298,15 K e 1 bar. As condições de temperatura e pressão padrões são 0°C (273,15 K) e 1 atm.

4.6 Densidade dos gases

Como vimos na Seção G, a concentração molar de uma substância é a quantidade de moléculas (n, em mols, dividida pelo volume que elas ocupam (V). Da lei dos gases ideais temos que, para um gás de comportamento ideal (para o qual podemos escrever $n = PV/RT$),

$$\text{Concentração molar} = \frac{\text{quantidade}}{\text{volume}} = \frac{n}{V} = \frac{PV/RT}{V} = \frac{P}{RT} \quad (9)$$

Ponto para pensar: Você deveria estar surpreso de que a concentração molar de um gás é o inverso do seu volume molar?

Essa expressão mostra que, para uma dada pressão e temperatura, a concentração molar é a mesma para todos os gases. Em outras palavras, duas amostras de gás de mesmo volume nas mesmas temperatura e pressão devem conter a mesma quantidade de moléculas de gás, sem levar em conta a identidade dos gases (isto é, claro, o princípio de Avogadro). Entretanto, se as massas molares são diferentes, as amostras de gás terão massas diferentes.

A densidade de um gás, d, como a de qualquer substância, é a massa da amostra dividida pelo seu volume, $d = m/V$. As densidades dos gases são muito pequenas e, por isso, elas são normalmente medidas em gramas por litro ($g\cdot L^{-1}$). Como a massa da amostra é igual à quantidade em mols multiplicada pela massa molar, $m = nM$, e $n = PV/RT$, tem-se que:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{(PV/RT)M}{V} = \frac{MP}{RT} \quad (10)^*$$

Pode-se ver que:

- Em pressão e temperatura fixas, quanto maior for a massa molar do gás, maior é a densidade.
- Quando a temperatura é constante, a densidade de um gas aumenta com a pressão. Neste caso, a pressão aumenta por adição de mais material ou por compressão (redução de volume).
- O aquecimento de um gás livre para se expandir sob pressão constante aumenta o volume ocupado pelo gás e, portanto, reduz sua densidade.
- A Eq. 10 é a base do uso de medidas de densidade para determinar a massa molar de um gás ou vapor.

Ponto para pensar: Por que os balões de ar quente flutuam no ar?

EXEMPLO 4.5

Cálculo da massa molar de um gás a partir de sua densidade

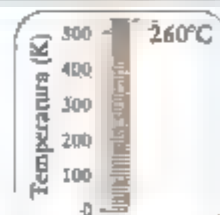
O composto orgânico volátil geraniol, um componente do óleo de rosas, é usado em perfumaria. A densidade do vapor em 260 °C e 103 Torr é 0,480 g·L^{-1}. Qual é a massa molar do geraniol?

Antecipe Como o composto é volátil, podemos antecipar que ele terá massa molar pequena.

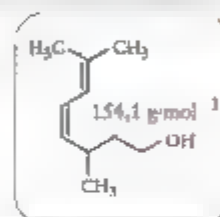
PLANEJE Liste as informações dadas e converta a temperatura em kelvins. Depois, rearranje a Eq. 10 para uma expressão em M, selecione um valor de R com as unidades apropriadas e substitua os dados.

RESOLVA

Junte os dados:

$d = 0{,}480\ \text{g·L}^{-1}$, $P = 103$ Torr, e
$T = (273{,}15 + 260{,}0)\ \text{K} = 533\ \text{K}$

Rearranje $d = MP/RT$ para $M = dRT/P$ e substitua os dados:

$$M = \frac{(0{,}480\ \text{g·L}^{-1}) \times (62{,}364\ \text{L·Torr·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (533\ \text{K})}{103\ \text{Torr}}$$

$$= 155\ \text{g·mol}^{-1}$$

Avalie Este valor, 155 g·mol^{-1}, está perto do valor calculado a partir da fórmula molecular (154,1 g·mol^{-1}, veja a ilustração).

Teste 4.11A O óleo obtido de folhas de eucalipto contém o composto orgânico volátil eucaliptol. Em 190 °C e 60,0 Torr, uma amostra do vapor de eucaliptol tem densidade 0,320 g·L^{-1}. Calcule a massa molar do eucaliptol.

[***Resposta:*** 154 g·mol^{-1}]

Teste 4.11B O *Codex Ebers*, um papiro médico egípcio, descreve o uso de alho como antisséptico. Os químicos de hoje descobriram que o óxido do dissulfeto de dialila, o composto volátil responsável pelo odor do alho, é um agente bactericida poderoso. Em 177°C e 200. Torr, uma amostra do vapor de dissulfeto de dialila tem densidade 1,04 g·L^{-1}. Qual é a massa molar do dissulfeto de dialila?

A densidade da atmosfera varia muito de lugar a lugar, como também sua composição e temperatura. A Tabela 4.4 mostra a composição média do ar seco (ar do qual se removeu o vapor de água). Uma das razões da não uniformidade do ar é o efeito da radiação solar,

TABELA 4.4 Composição do ar seco ao nível do mar

		Composição (%)	
Constituinte	**Massa molar* (g·mol^{-1})**	**Volume**	**Massa**
nitrogênio, N_2	28,02	78,09	75,52
oxigênio, O_2	32,00	20,95	23,14
argônio, Ar	39,95	0,93	1,29
dióxido de carbono, CO_2	44,01	0,03	0,05

*A massa molar média de moléculas do ar, levando-se em conta as diferentes abundâncias, é 28,97 g·mol^{-1}. A percentagem de vapor de água no ar comum varia com a umidade.

que faz com que ocorram reações químicas diferentes nas diversas altitudes. A densidade do ar também varia com a altitude. Por exemplo, a densidade do ar fora de um avião que viaja a uma altitude de 10 km é somente 25% da densidade ao nível do mar.

As concentrações molares e as densidades dos gases aumentam quando eles são comprimidos, mas diminuem quando eles são aquecidos. A densidade de um gás depende de sua massa molar.

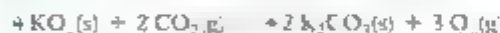
4.7 Estequiometria das reações de gases

Podemos usar a lei dos gases ideais em combinação com as razões molares para calcular o volume de gás consumido ou produzido em uma reação. Como exemplo, poderíamos precisar saber o volume de dióxido de carbono produzido quando um combustível queima, ou o volume de oxigênio necessário para reagir com uma determinada massa de hemoglobina nos glóbulos vermelhos do sangue. Para responder esse tipo de pergunta, temos que combinar os cálculos de mol a mol, do tipo descrito nas Seções L e M, com a conversão de mols de moléculas de gás ao volume que elas ocupam. O diagrama em (1) estende a estratégia de estequiometria introduzida na seção L de modo a incluir o volume de um gás.

1

EXEMPLO 4.6 Cálculo da massa de uma substância que reage com um dado volume de gás

O dióxido de carbono gerado pelos tripulantes na atmosfera artificial de submarinos e espaçonaves deve ser removido do ar e o oxigênio, recuperado. Grupos de projetistas de submarinos investigaram o uso do superóxido de potássio, KO_2, como purificador de ar, porque esse composto reage com o dióxido de carbono e libera oxigênio (Fig. 4.16):

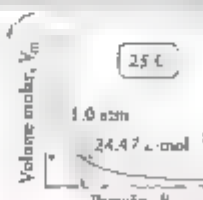
$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \rightarrow 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$

Calcule a massa de KO_2 que reage com 50. L de dióxido de carbono em 25°C e 1,0 atm.

Antecipe O volume de 50 L nas condições normais corresponde a cerca de 2 mols de CO_2 e a estequiometria da equação indica que cerca de 4 mols de KO_2 seriam necessários. Como a massa molar do KO_2 é de cerca de 70 g·mol^{-1}, podemos suspeitar que a resposta será perto de 280 g.

PLANEJE É preciso converter o volume do gás em mols de moléculas (usando o volume molar), depois em mols de moléculas de reagente ou mols de unidades de fórmula (usando a razão molar), e então em massa de reagente (usando a massa molar). Se o volume molar, nas condições fornecidas, não estiver disponível, pode-se usar a lei dos gases ideais para calcular a quantidade de moléculas de gás.

RESOLVA

Encontre o volume molar nas condições dadas a partir de uma tabela ou por cálculo.

A Tabela 4.3 dá V_m = 24,47 L·mol^{-1}

Encontre a relação estequiométrica entre CO_2 e KO_2 obtida da equação química.

2 mols CO_2 ≏ 4 mols KO_2 ou 1 mol CO_2 ≏ 2 mols KO_2

Encontre a massa molar de KO_2 (Seção E).

$$39{,}10 + 2(16{,}00)\ g{\cdot}mol^{-1} = 71{,}10\ g{\cdot}mol^{-1}$$

Continua→

FIGURA 4.16 Quando dióxido de carbono passa através de superóxido de potássio (o sólido amarelo), reage para formar carbonato de potássio incolor (o sólido branco que cobre as paredes do tubo) e gás oxigênio. A reação é usada para remover dióxido de carbono do ar em ambientes fechados habitáveis.

FIGURA 4.17 Explosão causada pela ignição de pó de carvão. Cria-se uma onda de choque na enorme expansão de volume que resulta da formação de grandes quantidades de moléculas de gás.

EXEMPLO 4.6 Continuação

Converta o volume de CO_2 para massa de KO_2.

$$\text{Massa de } KO_2 = 5[illegible]\ \text{L} \times \left(\frac{\text{mol } CO_2}{24,4[illegible]\ \text{L}}\right) \times \left(\frac{2 \text{ mol } KO_2}{1 \text{ mol } CO_2}\right) \times \left(\frac{71,1 \text{ g}}{\text{mol } KO_2}\right) = 2,9 \times 10^2 \text{ g}$$

Avalie **A resposta, 290 g, está próxima dos 280 g que antecipamos.**

Teste 4.12A Calcule o volume de dióxido de carbono, ajustado para 25°C e 1,0 atm, que as plantas utilizam para produzir 1,00 g de glicose, $C_6H_{12}O_6$, por fotossíntese na reação $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g)$.

[*Resposta:* 0,81 L]

Teste 4.12B A reação entre os gases H_2 e O_2 para produzir o líquido H_2O é usada em células a combustível de naves espaciais para a produção de eletricidade. Que massa de água é produzida na reação de 100,0 L de oxigênio armazenado em 25°C e 1,00 atm?

Quando líquidos ou sólidos reagem para formar um gás, o volume pode aumentar milhares de vezes. Os volumes molares dos gases estão próximos de 25 L·mol^{-1} nas condições normais (temperatura e pressão comuns da sala), porém, os líquidos e sólidos só ocupam algumas dezenas de mililitros por mol. O volume molar da água líquida, por exemplo, é 18 mL·mol^{-1}. Em outras palavras, 1 mol de moléculas de gás em 25°C e 1 atm ocupa um volume aproximadamente mil vezes maior do que 1 mol de moléculas de um líquido ou sólido típico.

O aumento do volume durante a formação de produtos gasosos em uma reação química é ainda maior se várias moléculas de gás são produzidas por molécula de reagente, como no caso da formação de CO e CO_2 a partir de um combustível sólido (Fig. 4.17). A azida de chumbo, $Pb(N_3)_2$, um detonador para explosivos, libera um volume grande de gás nitrogênio por choque:

$$Pb(N_3)_2(s) \longrightarrow Pb(s) + 3\,N_2(g)$$

Uma explosão do mesmo tipo, com azida de sódio, NaN_3, é usada em balões de ar (*air bags*) de automóveis (Fig. 4.18). A liberação explosiva de nitrogênio é detonada eletricamente quando o veículo desacelera abruptamente durante uma colisão.

O volume molar (na temperatura e pressão especificadas) é usado para converter a quantidade de um reagente ou produto de uma reação química em um volume de gás.

4.8 Misturas de gases

Muitos dos gases que encontramos na química – e na vida cotidiana – são misturas. A atmosfera, por exemplo, é uma mistura de nitrogênio, oxigênio, argônio, dióxido de car-

FIGURA 4.18 A decomposição rápida da azida de sódio, NaN_3, leva à formação de um grande volume de gás nitrogênio. A reação é ativada eletricamente no air bag.

bono e muitos outros gases. O ar que inalamos é uma mistura e o ar que exalamos é outra mistura. Muitos anestésicos gasosos são misturas cuidadosamente controladas. Precisamos ampliar o modelo de gás que estamos desenvolvendo para incluir as propriedades das misturas de gases.

Para estender o modelo, é preciso perceber que, pelo menos em pressões baixas, todos os gases respondem da mesma maneira a mudanças de pressão, volume e temperatura. Por isso, para cálculos do tipo que estamos fazendo neste capítulo, não é importante que todas as moléculas de uma amostra sejam iguais. *Uma mistura de gases que não reagem entre si comporta-se como um gás simples.* Podemos, por exemplo, tratar o ar como um gás simples se quisermos usar a lei dos gases ideais para predizer suas propriedades.

John Dalton foi o primeiro a mostrar como calcular a pressão de uma mistura de gases. Seu raciocínio era mais ou menos assim. Imagine que introduzamos certa quantidade de oxigênio em um recipiente, atingindo uma pressão igual a 0,60 atm. Então, evacuamos o recipiente e, em seguida, admitimos gás nitrogênio suficiente para chegar à pressão de 0,40 atm, na mesma temperatura. Dalton queria saber qual seria a pressão total se as mesmas quantidades dos dois gases estivessem simultaneamente no recipiente. Ele fez algumas medidas pouco precisas e concluiu que a pressão total exercida pelos dois gases no mesmo recipiente era 1,00 atm, a soma das pressões individuais.

Este é o mesmo Dalton cuja contribuição para a teoria atômica vimos na Seção B.

Dalton resumiu suas observações em termos do que ele chamou de **pressão parcial** de cada gás, isto é, a pressão que o gás exerceria se somente ele ocupasse o recipiente. Em nosso exemplo, as pressões parciais de oxigênio e nitrogênio na mistura são 0,60 e 0,40 atm, respectivamente, porque essas são as pressões que os gases exercem quando cada um está sozinho no recipiente. Dalton, então descreveu o comportamento de misturas gasosas pela lei das pressões parciais:

A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

Se escrevermos as pressões parciais dos gases A, B, … como P_A, P_B, … e a pressão total da mistura como P, então a lei de Dalton pode ser escrita como:

$$P = P_A + P_B + \cdots \qquad (11)^*$$

A Fig. 4.19 ilustra essa lei. Ela só é exata para gases de comportamento ideal, mas é uma boa aproximação para quase todos os gases, sob condições normais.

FIGURA 4.19 Representação do experimento que Dalton executou em uma mistura. De acordo com a lei de Dalton, a pressão total, P, de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais P_A e P_B dos gases A e B. Essas pressões parciais são as pressões que os gases exerceriam se estivessem sozinhos no recipiente (na mesma temperatura).

A lei de Dalton é coerente com nossa descrição dos gases e adiciona uma informação. A pressão total de um gás surge, como vimos, do choque das moléculas contra as paredes do recipiente. Os choques vêm de todas as moléculas da mistura. As moléculas de A exercem pressão e as moléculas de B também. A pressão total é a soma dessas pressões individuais. A informação que podemos adicionar a nosso modelo é que se a pressão total é a soma das contribuições individuais, as moléculas de A não são afetadas pelas moléculas de B e vice-versa. Em outras palavras, não existe nenhuma interação – atrações ou repulsões – entre os dois tipos de moléculas. Veremos adiante que a inexistência de interações é uma das características de um gás ideal.

Podemos usar as pressões parciais para descrever a composição de um gás úmido. A pressão total do ar úmido em nossos pulmões é

$$P = P_{\text{ar seco}} + P_{\text{vapor de água}}$$

Em um recipiente fechado, que é uma boa comparação com um pulmão, a água se vaporiza até que sua pressão parcial alcance certo valor, chamado de *pressão de vapor*. A pressão de vapor da água na temperatura normal do corpo é 47 Torr. A pressão parcial do ar seco em nossos pulmões é, então,

$$P_{\text{ar seco}} = P - P_{\text{vapor de água}} = P - 47 \text{ Torr}$$

Em um dia típico, a pressão total ao nível do mar é 760. Torr, logo, a pressão em nossos pulmões, devido a todos os gases, exceto o vapor de água, é 760. − 47 Torr = 713 Torr.

Ponto para pensar: O ar úmido é mais denso ou menos denso do que o ar seco, nas mesmas condições?

$x_{VERMELHO} = 0,1$

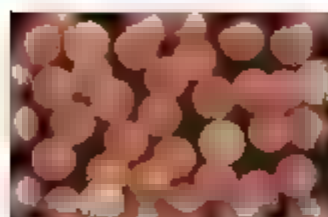
$x_{VERMELHO} = 0,5$

$x_{VERMELHO} = 0,9$

FIGURA 4.20 A fração molar, x, nos diz qual é a fração de moléculas de um determinado tipo em uma mistura de dois ou mais tipos de moléculas. Nesta ilustração, a fração molar das moléculas de A, coloridas em vermelho, é dada abaixo de cada mistura. As moléculas de B têm cor amarela. A mistura pode ser sólida, líquida ou gasosa.

Teste 4.13A Uma amostra de oxigênio foi coletada sobre água em 24°C e 745 Torr e fica saturada com vapor de água. Nesta temperatura, a pressão de vapor da água é 24,38 Torr. Qual é a pressão parcial do oxigênio?

[*Resposta:* 721 Torr]

Teste 4.13B Alguns estudantes que coletavam os gases hidrogênio e oxigênio da eletrólise da água não conseguiram separar os dois gases. Se a pressão total da mistura seca é 720 Torr, qual é a pressão parcial de cada gás?

Um modo mais fácil de expressar a relação entre a pressão total de uma mistura e as pressões parciais de seus componentes é usar a fração molar, x, de cada componente A, B, ..., isto é, o número de mols de moléculas do gás expresso como uma fração do número total de mols de moléculas da amostra. Se as quantidades de moléculas de gás presentes são n_A, n_B, e assim sucessivamente, a fração molar de qualquer um dos gases é

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{n_A + n_B + \cdots} \qquad (12)^*$$

e o mesmo acontece para as frações molares dos demais componentes. Essa expressão é usada para calcular a fração molar de cada componente da mistura. Em uma mistura binária (dois componentes) dos gases A e B,

$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1 \qquad (13)$$

Quando $x_A = 1$, a mistura é feita de A puro e, quando $x_B = 1$, de B puro. Quando $x_A = x_B = 0,50$, metade das moléculas é do gás A e metade do gás B (Fig. 4.20).

Nossa tarefa é achar a relação entre a pressão parcial de um gás e sua fração molar.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar a relação entre a pressão parcial de um gás em uma mistura e sua fração molar, é preciso expressar a pressão parcial, P, do gás em termos da quantidade de moléculas presentes, n, o volume, V, que elas ocupam, e a temperatura, T:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Como $n_A = nx_A$ (em que n é a quantidade total de todos os gases) e $P = nRT/V$,

$$P_A = \frac{nx_A RT}{V} = x_A \frac{nRT}{V} = x_A P$$

A relação que obtivemos para a pressão parcial do gás A é

$$P_A = x_A P \qquad (14)^*$$

em que P é a pressão total e x_A é a fração molar de A na mistura. Em aplicações modernas, a Eq. 14 é considerada a *definição* da pressão parcial de um gás, ideal ou real.

EXEMPLO 4.7

Cálculo das pressões parciais

O ar é uma fonte de reagentes em muitos processos químicos. Para determinar a quantidade necessária desses gases nessas reações, é preciso conhecer as pressões parciais dos componentes. Certa amostra de ar seco com massa total 1,00 g compõe-se quase completamente de 0,76 g de nitrogênio e 0,24 g de oxigênio. Calcule as pressões parciais desses gases quando a pressão total é 0,87 atm.

Antecipe As massas molares de N_2 e O_2 são muito próximas e podemos esperar que as quantidades de N_2 e O_2 estejam mais ou menos na mesma razão das massas presentes, 0,76:0,24. As pressões parciais deveriam estar mais ou menos na mesma razão, 3:1.

PLANEJE Para usar a Eq. 14, precisamos da pressão total (que é dada) e da fração molar de cada componente. A primeira etapa é calcular a quantidade (em mols) de cada gás presente e a quantidade total (em mols). Em seguida, é preciso calcular as frações molares usando a Eq. 12. Para obter as pressões parciais dos gases, basta multiplicar a pressão total pelas frações molares dos gases na mistura (Eq. 14).

RESOLVA

Use as massas molares para obter as quantidades (em mols) de cada gás:

$$n_{N_2} = \frac{0{,}76\ g}{28{,}02\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{0{,}76}{28{,}02}\ mol\ (= 0{,}027\ mol)$$

$$n_{O_2} = \frac{0{,}24\ g}{32{,}00\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{0{,}24}{32{,}00}\ mol\ (= 0{,}0075\ mol)$$

Encontre a quantidade total de moléculas de gás de $n = n_A + n_B$:

$$n_{N_2} + n_{O_2} = \left(\frac{0{,}76}{28{,}02} + \frac{0{,}24}{32{,}00}\right) mol\ (= 0{,}035\ mol)$$

Calcule as frações molares a partir de $x_A = n_A/n$:

$$x_{N_2} = \frac{0{,}76/28{,}02}{0{,}76/28{,}02 + 0{,}24/32{,}00} = 0{,}78$$

$$x_{O_2} = \frac{0{,}24/32{,}00}{0{,}76/28{,}02 + 0{,}24/32{,}00} = 0{,}22$$

Multiplique cada fração molar pela pressão total, $P_A = x_A P$:

$P_{N_2} = 0{,}78 \times (0{,}87\ atm) = 0{,}68\ atm$
$P_{O_2} = 0{,}22 \times (0{,}87\ atm) = 0{,}19\ atm$

Avalie Como esperado, P_{N_2} é cerca de três vezes maior do que P_{O_2}. O cálculo mostra que 0,68 + 0,19 atm = 0,87 atm, como nos dados.

Teste 4.14A Um bebê, acometido de infecção brônquica severa, está com problemas respiratórios. O anestesista administra heliox, uma mistura de hélio e oxigênio, com 92,3% de O_2 em massa. Qual é a pressão parcial do oxigênio na mistura que está sendo administrada ao bebê, se a pressão atmosférica é 730 Torr?

[*Resposta:* $4{,}4 \times 10^2$ Torr]

Teste 4.14B Alguns mergulhadores estão explorando um naufrágio e desejam evitar a narcose associada à respiração de nitrogênio sob alta pressão. Eles passaram a usar uma mistura neônio-oxigênio que contém 141,2 g de oxigênio e 335,0 g de neônio. A pressão nos tanques de gás é 50,0 atm. Qual é a pressão parcial de oxigênio nos tanques?

A pressão parcial de um gás é a pressão que ele exerceria se ocupasse sozinho o recipiente. A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes. A pressão parcial de um gás está relacionada à pressão total pela fração molar: $P_A = x_A P$.

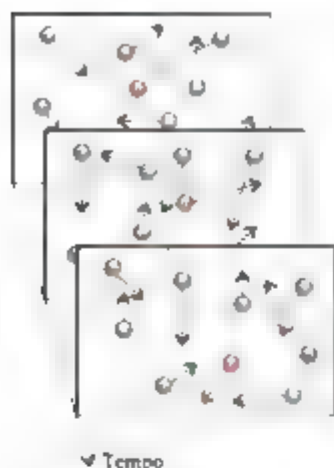



FIGURA 4.21 Na difusão, as moléculas de uma substância espalham-se pela região ocupada por moléculas de outra substância em uma série de etapas aleatórias e sofrem colisões enquanto se movem.

MOVIMENTOS DAS MOLÉCULAS

Os resultados empíricos resumidos pelas leis dos gases sugeriram um modelo em que um gás ideal é formado por moléculas amplamente espaçadas (na maior parte do tempo), que não interagem entre si (exceto durante colisões) e que estão em movimento incessante, com velocidades médias que aumentam com a temperatura. Nas próximas três seções, refinaremos este modelo em duas etapas. Primeiramente, veremos como as medidas experimentais da velocidade com que os gases viajam de uma região para outra permitem uma melhor compreensão das velocidades *médias* das moléculas. Em seguida, usaremos as velocidades médias para expressar quantitativamente nosso modelo.

4.9 Difusão e efusão

A observação de dois tipos de processos, a difusão e a efusão, fornece resultados que mostram como as velocidades médias das moléculas dos gases se relacionam com a massa molar e a temperatura. A difusão é a dispersão gradual de uma substância em outra substância, como, por exemplo, criptônio se dispersando em uma atmosfera de neônio (Fig. 4.21). A **difusão** explica a expansão dos perfumes e dos feromônios (sinais químicos que os animais trocam entre si) pelo ar. Ela também ajuda a manter aproximadamente uniforme a composição da atmosfera. A **efusão** é a fuga de um gás para o vácuo através de um orifício pequeno (Fig. 4.22). Ocorre efusão sempre que um gás está separado do vácuo por uma barreira porosa — uma barreira que contém orifícios microscópicos — ou por uma única abertura muito pequena, como um pneu furado. O gás escapa pela abertura porque ocorrem mais "colisões" com o orifício do lado de alta pressão do que do lado de baixa pressão e, em consequência, passam mais moléculas da região de alta pressão para a região de baixa pressão do que na direção oposta. A efusão é mais fácil de tratar do que a difusão, e por isso nos concentraremos nela, porém observações semelhantes se aplicam também à difusão.

Thomas Graham, um químico escocês do século XIX, fez uma série de experiências sobre a velocidade de efusão de gases. Ele descobriu que

Quando a temperatura é constante, a velocidade de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar:

$$\text{Velocidade de efusão} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{massa molar}}} \quad \text{ou} \quad \text{Velocidade de efusão} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad (15a)$$

Essa observação é hoje conhecida como a **lei da efusão de Graham**. A velocidade de efusão é proporcional à velocidade média das moléculas do gás porque ela determina a velocidade com que as moléculas se aproximam do furo. Portanto, podemos concluir que

$$\text{Velocidade média} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad (15b)$$

Esta relação é uma pista importante sobre o movimento das moléculas de um gás e vamos usá-la muito em breve. Porém, vejamos primeiro algumas aplicações práticas da lei de Graham.

Se tivéssemos de escrever a lei de Graham para dois gases, A e B, com massas molares M_A e M_B e dividir uma equação pela outra, obteríamos

$$\frac{\text{Velocidade de efusão das moléculas de A}}{\text{Velocidade de efusão das moléculas de B}} = \frac{1/\sqrt{M_A}}{1/\sqrt{M_B}} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} \qquad (16a)^*$$

Como os tempos que levam a mesma quantidade das duas substâncias efundirem por uma pequena abertura são inversamente proporcionais às velocidades com que efundem, uma declaração equivalente é

$$\frac{\text{Tempo para a efusão de A}}{\text{Tempo para a efusão de B}} = \frac{\sqrt{M_A}}{\sqrt{M_B}} \qquad (16b)$$

Esta relação pode ser usada para estimar a massa molar de uma substância comparando o tempo necessário para a efusão da substância desconhecida com o tempo necessário para a efusão da mesma quantidade de uma substância de massa molar conhecida.

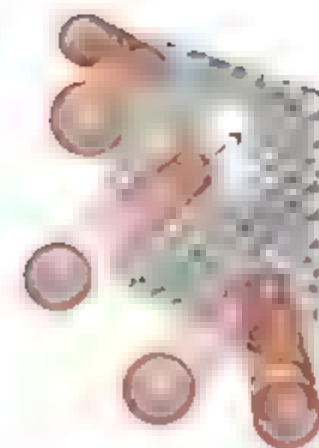



FIGURA 4.22 Na efusão, as moléculas de uma substância escapam por um orifício pequeno em uma barreira para o vácuo ou para uma região de baixa pressão.

Teste 4.15A 30. mL de argônio levam 40. s para efundir por uma barreira porosa. O mesmo volume de vapor de um composto volátil extraído de esponjas do Caribe leva 120 s para efundir pela mesma barreira nas mesmas condições. Qual é a massa molar desse composto?

[*Resposta:* $3{,}6 \times 10^2$ g·mol^{-1}]

Teste 4.15B Certa quantidade de átomos de hélio leva 10. s para efundir por uma barreira porosa. Quanto tempo a mesma quantidade de moléculas de metano, CH_4, levaria para efundir pela mesma barreira nas mesmas condições?

Vimos que a efusão mostra que a velocidade média das moléculas de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar. Em experimentos de efusão em temperaturas diferentes nota-se que a velocidade de efusão aumenta quando a temperatura cresce. Especificamente, para um dado gás,

A velocidade de efusão aumenta com a raiz quadrada da temperatura:

$$\frac{\text{Velocidade de efusão em } T_2}{\text{Velocidade de efusão em } T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (17a)$$

Como a velocidade de efusão é proporcional à velocidade média das moléculas, pode-se deduzir que

A velocidade média das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura.

$$\text{Velocidade média} \propto \sqrt{T} \quad (17b)$$

Essa relação muito importante começa a revelar o significado de um dos conceitos mais difíceis de compreender em ciência: a natureza da temperatura. Pode-se ver que, quando nos referimos a um gás, a temperatura é uma indicação da velocidade média das moléculas e que, quanto mais alta a temperatura, maior será a velocidade média das moléculas.

Podemos combinar as duas relações que encontramos. Como a velocidade média das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar (Eq. 15b), podemos escrever

$$\text{Velocidade média} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (18)$$

Isto é, quanto mais alta é a temperatura e menor a massa molar, maior é a velocidade média das moléculas de um gás.

A velocidade média das moléculas de um gás é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar.

FIGURA 4.23 No modelo cinético dos gases, as moléculas são consideradas pontos infinitesimais que viajam em linha reta até sofrerem colisões instantâneas.

4.10 Modelo cinético dos gases

Temos, agora, informações suficientes para transformar nossas ideias qualitativas sobre os gases em um modelo quantitativo que pode ser usado para predições numéricas. O modelo cinético ("teoria cinética molecular", KTM) de um gás baseia-se em quatro hipóteses (Fig. 4.23):

Neste contexto, "moléculas" incluem todos os tipos de partículas, sejam átomos, íons ou moléculas.

1. Um gás é uma coleção de moléculas em movimento aleatório contínuo.
2. As moléculas de um gás são pontos infinitesimalmente pequenos.
3. As partículas se movem em linha reta até colidirem.
4. As moléculas não influenciam umas às outras, exceto durante as colisões.

A quarta hipótese significa que estamos propondo, como parte do modelo, que não existam forças de atração ou repulsão entre as moléculas do gás ideal, exceto durante colisões.

No modelo cinético dos gases, imaginamos as moléculas como estando quase sempre muito separadas e em movimento aleatório constante. Elas se deslocam sempre em linha

FIGURA 4.24 No modelo cinético dos gases, a pressão surge da força exercida sobre as paredes do recipiente pelo choque das moléculas, que são defletidas. É necessário determinar a força de cada impacto e o número de impactos em um dado intervalo de tempo.

reta, mudando de direção apenas quando colidem com a parede do recipiente ou com outra molécula. As colisões mudam a velocidade e a direção das moléculas, como bolas em um jogo de sinuca cósmico tridimensional.

Usamos, na Seção 4.4, um modelo molecular dos gases para explicar *qualitativamente* por que a pressão de um gás sobe quando a temperatura aumenta. Em resumo, quando um gás se aquece, as moléculas se movem mais rapidamente e se chocam com mais frequência com as paredes do recipiente que as contêm. O modelo cinético de um gás permite obter a relação *quantitativa* entre a pressão e as velocidades das moléculas.

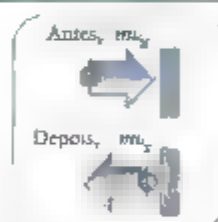
COMO FAZEMOS ISSO?

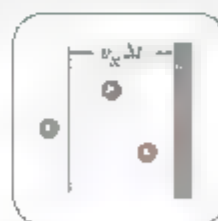
Os cálculos da pressão de um gás, baseados no modelo cinético, descritos a seguir, podem parecer longos e complicados, mas eles são feitos em muitas etapas pequenas que podem ser interpretadas fisicamente.

Começamos com a amostra de gás ilustrada na Figura 4.24 e supomos, inicialmente, que todas as moléculas movimentam-se com a mesma velocidade. Removeremos essa condição mais tarde. As moléculas se chocam com a parede à direita. Se soubermos a frequência com que esses impactos ocorrem e que força eles exercem contra a parede, poderemos calcular a pressão (que é força dividida pela área) resultante.

Para calcular a força, podemos usar a segunda lei de movimento de Newton: a força é igual à velocidade de mudança de momento de uma partícula (Seção A). O momento é o produto da massa pela velocidade, logo, se uma molécula de massa m se movimenta com velocidade v_x, em direção paralela à aresta da caixa, que chamamos de x, então seu momento linear antes de tocar a parede à direita é mv_x. Imediatamente após a colisão, o momento da molécula é $-mv_x$, porque a velocidade mudou de v_x para $-v_x$. Estamos supondo que a colisão é "elástica", isto é, não ocorre transferência de energia para a parede e, portanto, a velocidade da molécula é a mesma, antes e depois da colisão.

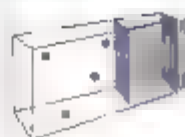
A mudança de momento de uma molécula:

$2mv_x$

A seguir, calculamos o número de moléculas que podem atingir a parede no intervalo de tempo Δt.

Todas as moléculas que estão a uma distância igual a $v_x\Delta t$ da parede e se deslocam em sua direção atingirão a parede no intervalo de tempo Δt.

Se a área da parede é A, todas as partículas do volume $Av_x\Delta t$ alcançarão a parede, se estiverem se movimentando em sua direção.

Suponhamos que o número total de partículas no recipiente é N e que o volume do recipiente é V. Como o gás enche todo o recipiente, sabemos que a distribuição das moléculas no recipiente é a mesma. Assim,

O número de moléculas no volume $Av_x\Delta t$ é esta fração do volume total, V, multiplicado pelo número total de moléculas:

$$\text{Número de moléculas} = \frac{Av_x\Delta t}{V} \times N = \frac{NAv_x\Delta t}{V}$$

Metade das moléculas da caixa move-se para a parede à direita e metade para a parede à esquerda. Portanto,

O número médio de colisões com a parede no intervalo Δt é metade do número de moléculas que está no volume $Av_x\Delta t$:

$$\text{Número de colisões} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V}$$

Calculamos o momento de uma molécula e o número de colisões durante o intervalo Δt. Podemos, agora, reunir as partes do cálculo. A mudança total de momento naquele intervalo é a mudança $2mv_x$, que uma molécula sofre, multiplicada pelo número total de colisões:

$$\text{Mudança de momento total} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V}$$

Neste ponto, podemos calcular a velocidade de mudança de momento, dividindo a mudança de momento total pelo intervalo Δt durante o qual ela acontece, e usar a segunda lei de Newton, isto é, que a velocidade de mudança de momento é igual à força:

Da velocidade de mudança de momento = (mudança de momento total)/Δt,

$$\text{Velocidade de mudança de momento} = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V\Delta t} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

Da segunda lei de Newton,

$$\text{Força} = \text{velocidade de mudança de momento} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

De pressão = força/área,

$$\text{Pressão} = \frac{NmAv_x^2}{VA} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

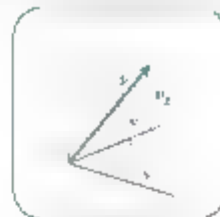
Nem todas as moléculas da amostra estão se movendo com a mesma velocidade. Para obter a pressão detectada, P, é preciso usar o valor *médio* de v_x^2 em vez de v_x^2 de cada molécula. Como as médias são geralmente representadas por meio de parênteses angulares, podemos escrever

$$P = \frac{Nm\langle v_x^2\rangle}{V}$$

em que $\langle v_x^2\rangle$ é o valor médio de v_x^2 para todas as moléculas da amostra. Neste ponto, temos de relacionar à *raiz quadrada da velocidade quadrática média*, $v_{rms} = \langle v_x^2\rangle^{1/2}$, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades das moléculas (esta quantidade é explicada mais detalha-

damente logo depois da derivação). Primeiramente, deve-se notar que a velocidade de uma única molécula, v, está relacionada à velocidade paralela às direções x, y e z:

Do teorema de Pitágoras,

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Portanto, a velocidade quadrada média é dada por

$$v_{rms}^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Porém, como as partículas estão se movendo aleatoriamente, a média de v_x^2 é igual à média de v_y^2 e à média de v_z^2, as quantidades análogas nas direções de y e z. Como $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$ e $\langle v_z^2 \rangle$ são iguais, então $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$, logo $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v_{rms}^2$. Segue que:

$$P = \frac{Nmv_{rms}^2}{3V}$$

O número total de moléculas, N, é o produto da quantidade, n, e d constante de Avogadro, N_A ($N = nN_A$); portanto, a última equação se torna

$$P = \frac{nN_A mv_{rms}^2}{3V} = \frac{nMv_{rms}^2}{3V}$$

em que m é a massa de uma molécula e $M = mN_A$ é a massa molar das moléculas.

Mostramos que a pressão de um gás e o volume estão relacionados por

$$PV = \tfrac{1}{3}nMv_{rms}^2 \quad (19)$$

A importância da raiz quadrada da velocidade quadrática média vem do fato de que v_{rms}^2 é proporcional à energia cinética média das moléculas, [illegible]

em que n é a quantidade (em mols) de moléculas de gás, M é sua massa molar, e v_{rms} é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas. Como vimos acima, a **raiz quadrada da velocidade quadrática média**, v_{rms}, é a raiz quadrada do valor médio dos quadrados das velocidades das moléculas. Se existem N moléculas na amostra cujas velocidades são, em algum momento, $v_1, v_2, \ldots, v_N$, a raiz quadrada da velocidade quadrática média é

$$v_{rms} = \left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_N^2}{N}\right)^{1/2} \quad (20)$$

Ponto para pensar: Qual é a *velocidade* média das moléculas?

Podemos agora usar a lei dos gases ideais, derivada de observações das propriedades do grosso (*bulk*) do gás, para calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás. Sabemos que $PV = nRT$ para um gás ideal e podemos fazer o lado direito da Eq. 19 igual a nRT e rearranjar a expressão $\frac{1}{3}nMv_{rms}^2 = nRT$ para

$$v_{rms} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \quad (21a)^*$$

Este resultado importante é usado para encontrar a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas em fase gás em qualquer temperatura (Fig. 4.25). Podemos reescrever esta equação para enfatizar que, para um gás, a temperatura é uma medida da velocidade média das moléculas. De $v_{rms}^2 = 3RT/M$, segue-se que

$$T = \frac{Mv_{rms}^2}{3R} \quad (21b)$$

Isto é,

A temperatura é proporcional à velocidade média das moléculas de um gás.

Ponto para pensar: Como a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas se relaciona à sua massa molar?

EXEMPLO 4.9

Cálculo da raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás

Qual é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de nitrogênio do ar em 20.°C?

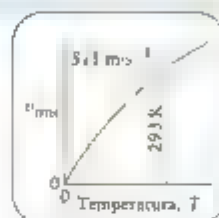
Antecipe Como uma onda sonora se propaga pelo movimento das moléculas, podemos suspeitar que as velocidades típicas são, mais ou menos, as mesmas da velocidade do som no ar. Isto é, cerca de 300 $m\cdot s^{-1}$.

PLANEJE Para os cálculos, substituímos os dados na Eq. 21a. Nos cálculos de teoria cinética dos gases, use R em unidades SI e as massas molares nas unidades básicas SI, ou seja, quilogramas por mol.

RESOLVA A temperatura é 293 K e a massa molar de N_2 é 28,02 $g\cdot mol^{-1}$ (que corresponde a $2{,}802 \times 10^{-2}$ $kg\cdot mol^{-1}$).

De $v_{rms} = (3RT/M)^{1/2}$,

$$v_{rms} = \left(\frac{3 \times (8{,}3145\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) \times (293\ K)}{2{,}802 \times 10^{-2}\ kg\cdot mol^{-1}}\right)^{1/2}$$

$$= 511\ m\cdot s^{-1}$$

Avalie Este resultado, $v_{rms} = 511\ m\cdot s^{-1}$, está próximo da velocidade do som no ar, como antecipamos. Isso significa que as moléculas de nitrogênio do ar passam sobre sua cabeça a cerca de 1.840 quilômetros por hora.

Uma nota em boa prática: Usamos sempre as unidades SI. R está na forma fundamental SI e a massa molar está nas unidades básicas SI, para ser consistente com a escolha de R. O cancelamento das unidades usou a relação $1\ J = 1\ kg\cdot m^2\cdot s^{-2}$.

Teste 4.16A Estime a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de água no vapor que está em equilíbrio com a água em ebulição em 100°C.

[*Resposta:* 719 $m\cdot s^{-1}$]

Teste 4.16B Estime a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de metano, CH_4, em 25°C.

O modelo cinético dos gases é coerente com a lei dos gases ideais e produz uma expressão para a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas. A raiz quadrada da velocidade quadrática das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura.

FIGURA 4.25 Raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de cinco gases, em 25°C, em metros por segundo. Os gases são alguns dos componentes do ar. O hidrogênio foi incluído para mostrar que a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas leves é muito maior do que a das moléculas pesadas.

4.11 Distribuição de velocidades de Maxwell

Embora muito útil, a Eq. 21a dá somente a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás. Como automóveis no trânsito, as moléculas têm velocidades que podem variar muito. Além disso, como um automóvel que se envolve em uma colisão frontal, uma molécula pode quase parar quando colide com outra. No instante seguinte (mas agora diferentemente de um automóvel que colidiu), ela pode ser golpeada por outra molécula e partir à velocidade do som. Cada molécula sofre vários bilhões de mudanças de velocidade e direção a cada segundo.

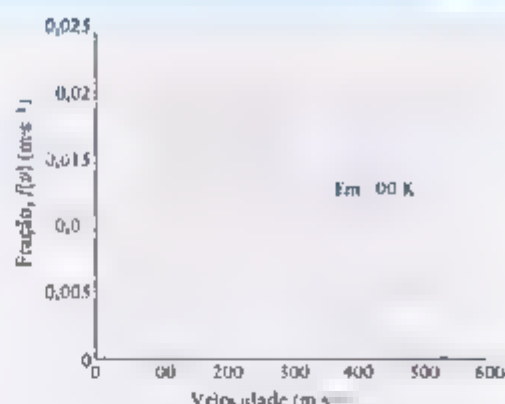
A fórmula usada para calcular a fração de moléculas de gás que têm uma determinada velocidade, v, em um dado momento foi originalmente derivada do modelo cinético pelo cientista escocês James Clerk Maxwell. Ele obteve a expressão

$$\Delta N = Nf(v)\Delta v \qquad \text{com } f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \qquad (22)$$

QUADRO 4.1 Como podemos saber... qual é a distribuição das velocidades das moléculas?

A distribuição das velocidades das moléculas de um gás pode ser determinada experimentalmente. O gás é aquecido em um forno até a temperatura desejada. As moléculas de gás emergem do forno por um pequeno furo para uma região mantida sob vácuo. Para assegurar que as moléculas formem um feixe, elas passam por uma série de fendas sob pressão suficientemente baixa para que eventuais colisões no feixe não produzam espalhamento.

O feixe molecular atravessa uma série de discos giratórios (veja o diagrama). Cada disco contém uma fenda que está deslocada de um certo ângulo em relação a suas vizinhas. Uma molécula que atravessa a primeira fenda só passará pela fenda do próximo disco se o tempo gasto para passar entre os discos for igual ao tempo necessário para a fenda do segundo disco chegar à posição originalmente ocupada pelo primeiro disco.

Diagrama esquemático dos discos rotatórios que servem de seletor de velocidades em um aparelho de feixes moleculares.

Os pontos representam um resultado típico de medidas de distribuição de velocidades. Eles se superpõem à curva teórica. Para obter a fração de moléculas com velocidades na faixa v a $v + \Delta v$, multiplique $f(v)$ por Δv.

Os dois tempos devem se ajustar nos discos subsequentes. Portanto, uma determinada velocidade de rotação dos discos só permite a passagem das moléculas que têm a velocidade adequada para atravessar as fendas. Para determinar a distribuição das velocidades das moléculas, deve-se medir, em diferentes velocidades de rotação dos discos, a intensidade do feixe de moléculas que chega ao detector. O gráfico mostra um resultado típico. Pode-se ver que é uma boa aproximação para a expressão teórica de Maxwell (veja as Figs. 4.26 e 4.27).

em que ΔN é o número de moléculas com velocidades na faixa estreita entre v e $v + \Delta v$, N é o número total de moléculas da amostra, M é a massa molar e R é a constante dos gases. Essa expressão para $f(v)$ é chamada de **distribuição de velocidades de Maxwell** (Quadro 4.1).

O que esta equação nos diz? O fator exponencial (que cai rapidamente a zero quando v aumenta) significa que muito poucas moléculas atingem grandes velocidades. O fator v^2 que multiplica o fator exponencial vai a zero quando v vai a zero; logo, isso significa que muito poucas moléculas têm velocidades muito baixas. O fator $4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}$ assegura, simplesmente, que a probabilidade total de uma molécula ter velocidade entre zero e infinito é igual a um.

FIGURA 4.26 Faixa de velocidades das moléculas de três gases, conforme a distribuição de Maxwell. Todas as curvas correspondem à mesma temperatura (300 K). Quanto maior for a massa molar, menor será a velocidade média e mais estreito será o intervalo de velocidades. Para obter a fração de moléculas com velocidades na faixa v a $v + \Delta v$, multiplique $f(v)$ por Δv.

A Figura 4.26 mostra um gráfico da distribuição de Maxwell contra a velocidade para vários gases diferentes. Pode-se ver que as moléculas pesadas (com massa molar 100 g·mol^{-1}, por exemplo) viajam com velocidades próximas de seus valores médios. As moléculas leves (20 g·mol^{-1}, por exemplo) não somente têm velocidades médias maiores, como também uma faixa maior de velocidades. Algumas moléculas de gases que têm massas molares pequenas têm velocidades tão altas que podem escapar da força gravitacional de planetas pequenos e sair para o espaço. Em consequência, moléculas de hidrogênio e átomos de hélio, que são muito leves, são muito raros na atmosfera da Terra, mas são abundantes em planetas de massa muito grande, como Júpiter.

Um gráfico da distribuição de Maxwell para o mesmo gás em várias temperaturas diferentes mostra que a velocidade média cresce quando a temperatura aumenta (Fig. 4.27). Já sabíamos disso de nossa observação do comportamento dos gases (Seção 4.9), mas as curvas também mostram que a distribuição de velocidades se alarga com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, a maior parte das moléculas tem velocidades próximas de sua velocidade média. Em temperaturas altas, uma grande proporção delas

têm velocidades bastante diferentes de suas velocidades médias. Como a energia cinética de uma molécula em um gás é proporcional ao quadrado de sua velocidade, a distribuição das energias cinéticas moleculares é semelhante.

FIGURA 4.27 Novamente a distribuição de Maxwell, porém agora as curvas correspondem às velocidades de uma única substância em temperaturas diferentes. Quanto mais alta for a temperatura, maior será a velocidade média e mais largo será o intervalo de velocidades.

Ponto para pensar: Que termo da equação de Maxwell causa o alargamento da curva (o deslocamento da curva para a direita) quando a temperatura aumenta?

As moléculas de todos os gases têm uma larga faixa de velocidades. Quando a temperatura cresce, a raiz quadrada da velocidade quadrática média e a faixa de velocidades aumentam. A faixa de velocidades é descrita pela distribuição de Maxwell, Eq. 22.

GASES REAIS

A indústria e muitos laboratórios de pesquisas usam gases sob alta pressão, condição em que as leis dos gases ideais não são exatamente obedecidas. Lembre-se de que a lei dos gases ideais é uma lei-limite, válida somente quando $P \longrightarrow 0$. Os gases comuns, que são chamados de gases reais, têm propriedades diferentes das preditas pela lei dos gases ideais. Essas diferenças são importantes em pressões elevadas e temperaturas baixas. Exploraremos, inicialmente, as evidências experimentais dessas diferenças e depois relacionaremos o comportamento dos gases reais com as propriedades de suas moléculas. Depois veremos algumas das implicações do comportamento não ideal dos gases e como descrevê-lo matematicamente para chegar à versão refinada final de nosso modelo dos gases.

4.12 Desvios da idealidade

Dois tipos de observações, uma qualitativa e a outra quantitativa, deixam claro que nosso modelo de gás deve ser refinado. A observação qualitativa é que os gases podem se condensar a líquidos quando esfriados ou comprimidos. Essa propriedade indica fortemente que, ao contrário das hipóteses do modelo cinético, as moléculas de gás têm de se atrair mutuamente, caso contrário elas não coalesceriam (ficariam juntas) para formar o líquido. Além disso, os líquidos são comprimidos com muita dificuldade. Essa observação sugere que forças repulsivas poderosas impedem que as moléculas sejam comprimidas a um volume muito pequeno. Novamente, a existência de forças repulsivas significa que o modelo cinético tem de ser refinado.

Podemos avaliar o efeito das forças intermoleculares quantitativamente comparando o comportamento dos gases reais ao esperado de um gás ideal. Uma das melhores maneiras de mostrar esses desvios é medir o **fator de compressão**, Z, a razão entre o volume molar do gás real e o volume molar de um gás ideal nas mesmas condições:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} \tag{23}$$

FIGURA 4.28 Gráfico do fator de compressão, Z, de alguns gases em função da pressão. Para um gás ideal, $Z = 1$ em todas as pressões. Para alguns gases reais, nos quais as atrações intermoleculares são muito fracas, como H_2, Z é sempre maior do que 1. Para a maior parte dos gases, as forças atrativas dominam em pressões baixas e $Z < 1$. Em pressões altas, as forças repulsivas dominam e $Z > 1$ para todos os gases.

O fator de compressão de um gás ideal é 1, assim, desvios do valor $Z = 1$ significam não idealidade. A Figura 4.28 mostra a variação experimental de Z para vários gases. Pode-se ver que todos os gases desviam-se do valor $Z = 1$ quando a pressão aumenta. Nosso modelo tem de acomodar essas diferenças.

Todos os desvios do comportamento ideal estão relacionados à existência de **forças intermoleculares**, isto é, atrações e repulsões entre moléculas. As Seções 5.1 a 5.5 descrevem a origem das forças intermoleculares. Neste momento, precisamos somente lembrar que todas as moléculas se atraem mutuamente quando estão separadas por distâncias da ordem de alguns poucos diâmetros moleculares, mas (desde que não reajam) se repelem assim que suas nuvens de elétrons entram em contato. A Figura 4.29 mostra como a energia potencial de uma molécula varia com sua distância até uma segunda molécula. Quando a separação não é muito grande, sua energia potencial é mais baixa do que quando elas estão infinitamente separadas: a atração sempre reduz a energia potencial de um objeto. Quando as moléculas entram em contato, a energia potencial começa a subir, porque a repulsão sempre aumenta a energia potencial de um objeto.

A existência de forças intermoleculares atrativas explica a condensação dos gases a líquidos quando eles são comprimidos ou esfriados. A compressão reduz a separação média

4.14 Equações de estado dos gases reais

Como descrever o comportamento dos gases reais, que não obedecem às leis dos gases ideais? Um procedimento comum em química é supor que o termo à direita de uma equação (como nRT em $PV = nRT$ da equação do gás ideal) é somente o termo principal (e dominante) de uma expressão mais complexa. Assim, um procedimento usado para estender a lei dos gases ideais a gases reais é escrever

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \tag{24}$$

Essa expressão é chamada de **equação do virial**. Os coeficientes B, C, ..., são chamados de **segundo coeficiente do virial, terceiro coeficiente do virial**, e assim por diante. Os coeficientes do virial dependem da temperatura e são determinados pelo ajuste dos dados experimentais à equação do virial.

Embora a equação do virial possa ser usada para a obtenção de predições acuradas das propriedades de um gás real quando os coeficientes do virial são conhecidos na temperatura de interesse, ela não é muito informativa sem análises prévias muito complexas. Uma equação menos acurada, porém mais fácil de interpretar, foi proposta pelo cientista holandês Johannes van der Waals. A **equação de van der Waals** é

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{25}$$

Os **parâmetros de van der Waals** independentes da temperatura, a e b, característicos de cada gás, são determinados experimentalmente (Tabela 4.5). O parâmetro a representa o papel das *atrações* e, por isso, é relativamente grande para moléculas que se atraem fortemente. O parâmetro b representa o papel das *repulsões*. Pode-se imaginar que ele represente o volume de uma molécula (mais precisamente, o volume por mol de moléculas), porque as forças repulsivas impedem que uma molécula ocupe o volume já ocupado por outra.

Os papéis dos coeficientes ficam mais claros quando escrevemos o fator de compressão como

$$Z = \frac{V/n}{RT/P} = \frac{PV}{nRT}$$

e substituímos na expressão de van der Waals para P, que é obtida dividindo ambos os lados por $V - nb$ e subtraindo an^2/V^2 dos dois lados:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \tag{26}$$

Assim, obtemos

$$Z = \frac{V}{nRT} \times \left(\frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}\right) = \frac{V}{V - nb} - \frac{an}{RTV}$$

TABELA 4.5 Parâmetros de van der Waals

Gás	a ($L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$)	b (10^{-2} $L \cdot mol^{-1}$)
água	4,169	3,71
amônia	1,337	3,20
argônio	18,57	11,93
benzeno	3,610	4,29
cloro	6,260	5,42
dióxido de carbono	5,507	6,51
etano	0,2420	2,65
hidrogênio	4,484	4,34
oxigênio	1,364	3,19
sulfeto de hidrogênio	5,464	3,05

FIGURA 4.31 O resfriamento pelo efeito Joule-Thomson pode ser visualizado como uma redução da velocidade das moléculas, quando elas se separam umas das outras, contra a força de atração entre elas.

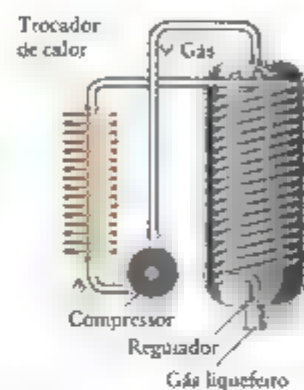



FIGURA 4.32 Um refrigerador de Linde para liquefazer gases. O gás comprimido libera calor para o ambiente no trocador de calor (à esquerda) e atravessa a serpentina (à direita). O gás é ainda mais resfriado pelo efeito Joule-Thomson quando emerge através do regulador. Esse gás resfria o gás que entra e circula novamente pelo sistema. Por fim, a temperatura do gás que entra é tão baixa que ele se condensa a um líquido.

O termo "virial" vem do latim e significa "força".

Quando dividimos o numerador e o denominador do primeiro termo à direita da expressão final por V, obtemos

$$Z = \frac{1}{1 - nb/V} - \frac{an}{RTV} \qquad (27)$$

O que esta equação nos diz? Para um gás ideal, a e b são iguais a zero e $Z = 1$. Pode-se ver que $Z > 1$ quando a contribuição da atração (a) é tão pequena que o segundo termo à direita pode ser negligenciado e a contribuição repulsiva (b) é apreciável; logo, o denominador do primeiro termo é menor do que 1 e o termo em si é maior do que 1. Por outro lado, $Z < 1$ quando a contribuição repulsiva é pequena (b é pequeno) e a contribuição atrativa é grande (a é grande), de modo que o primeiro termo da direita está perto de 1 e o segundo termo à direita o reduz significativamente.

Os valores de a e b de um gás podem ser determinados experimentalmente ajustando-se a expressão de Z a curvas como as da Figura 4.28. Uma vez determinados os parâmetros, eles podem ser usados na equação de van der Waals para predizer a pressão do gás nas condições de interesse.

EXEMPLO 4.9

Estimativa da pressão de um gás real

Alguns investigadores estão estudando as propriedades físicas de um gás a ser usado como refrigerante em uma unidade de ar-condicionado. Uma tabela de parâmetros de van der Waals mostra que $a = 16{,}2\ \text{L}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$ e $b = 8{,}4 \times 10^{-2}\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estime a pressão obtida quando 1,50 mol é confinado em 5,00 L em 0°C.

Antecipe Na maior parte dos gases nas condições normais, as interações atrativas dominam as repulsivas (a chave está na Fig. 4.28, que mostra que o fator de compressão é inferior a 1 para a maior parte dos gases). Assim, podemos suspeitar que a pressão que vamos calcular é inferior à que seria obtida se o gás fosse ideal, porém, que a diferença deve ser pequena porque os gases reais se desviam, em geral, pouco do comportamento ideal.

PLANEJE Substitua os dados na Eq. 26 após converter a temperatura para a escala Kelvin, se necessário. R deve estar em unidades compatíveis com as utilizadas.

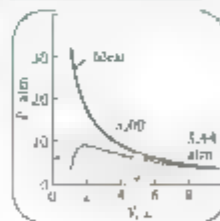
RESOLVA

De $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$,

$$P = \frac{(1{,}50\ \text{mol}) \times (0{,}082\,06\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (273\ \text{K})}{5{,}00\ \text{L} - (1{,}50\ \text{mol}) \times (8{,}4 \times 10^{-2}\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})}$$

$$- (16{,}2\ \text{L}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}) \times \frac{(1{,}50\ \text{mol})^2}{(5{,}00\ \text{L})^2}$$

$$= \frac{1{,}50 \times 0{,}082\,06\ \text{atm} \times 273}{5{,}00 - 1{,}50 \times 8{,}4 \times 10^{-2}} - (16{,}2\ \text{atm}) \times \frac{(1{,}50)^2}{(5{,}00)^2}$$

$$= 5{,}44\ \text{atm}$$

Avalie Um gás ideal, nas mesmas condições, tem pressão igual a 6,72 atm; logo, a pressão "real" (pelo menos a calculada com a equação de van der Waals) de 5,44 atm é inferior, como antecipamos.

Teste 4.17A Um tanque de 10,0 L que contém 25 mols de O_2 está instalado em uma loja de artigos de mergulho na temperatura de 25°C. Use os dados da Tabela 4.5 e a equação de van der Waals para calcular a pressão no tanque.

[***Resposta:*** 58 atm]

Teste 4.17B As propriedades do dióxido de carbono, CO_2, são bem conhecidas na indústria de bebidas engarrafadas. Em um processo industrial, um tanque de volume 100 L, em 20°C, contém 20. mols de CO_2. Use os dados da Tabela 4.5 e a equação de van der Waals para calcular a pressão no tanque.

Chegamos ao nosso modelo final. Usamos uma grande quantidade de informações experimentais até poder visualizar um gás como uma coleção de um grande número de moléculas em movimento aleatório incessante. A velocidade média – e o espalhamento das velocidades – das moléculas aumenta com a temperatura e diminui com a massa molecular. Como a separação média das moléculas é muito grande, as forças intermoleculares têm efeito pequeno e as moléculas se deslocam em trajetórias lineares até colidir com outras moléculas ou com as paredes do vaso. Entretanto, as forças intermoleculares não são completamente desprezíveis e as repulsões aumentam o volume molar em uma dada pressão e temperatura, e as atrações diminuem o volume molar. Em um gás real, o efeito que domina depende das intensidades relativas dos dois tipos de interação.

A equação do virial é uma equação geral usada para descrever os gases reais. A equação de van der Waals é uma equação de estado aproximada de um gás real. O parâmetro a representa o papel das forças atrativas e o parâmetro* b *representa o papel das forças repulsivas.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Calcular a pressão na base de uma coluna de líquido (Exemplo 4.1).

❑ 2 Interpretar a leitura de um manômetro (Teste 4.2).

❑ 3 Usar as leis dos gases para calcular *P*, *V*, *T* ou *n*, em determinadas condições ou depois de uma mudança de condições (Caixa de Ferramentas 4.1 e Exemplos 4.2-4.4).

❑ 4 Determinar a massa molar a partir da densidade do gás e vice-versa (Exemplo 4.5).

❑ 5 Calcular a massa ou o volume de um composto necessários para reagir com um dado volume de gás (Exemplo 4.6).

❑ 6 Calcular as pressões parciais de gases e a pressão total de uma mistura (Exemplo 4.7).

❑ 7 Usar a lei de Graham para explicar as velocidades relativas de efusão (Teste 4.15).

❑ 8 Calcular o efeito da temperatura sobre a velocidade média (Seção 4.9).

❑ 9 Listar e explicar as hipóteses da teoria cinética dos gases (Seção 4.10).

❑ 10 Calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de uma amostra de gás (Exemplo 4.8).

❑ 11 Descrever o efeito da massa molar e da temperatura na distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas (Seção 4.11).

❑ 12 Explicar a diferença entre gases reais e gases ideais (Seções 4.12-4.14).

❑ 13 Usar a equação de van der Waals para estimar a pressão de um gás (Exemplo 4.9).

EXERCÍCIOS

Natureza dos gases

4.1 A pressão necessária para produzir diamantes sintéticos a partir da grafita é 8×10^4 atm. Expresse essa pressão em: (a) Pa; (b) kbar; (c) Torr; (d) lb·pol^{-2}.

4.2 A pressão de um cilindro de gás argônio é 44,0 lb·pol^{-2}. Converta essa pressão para: (a) kPa, (b) Torr; (c) bar; (d) atm.

4.3 Um estudante ligou um bulbo de vidro contendo gás neônio a um manômetro de tubo aberto (veja a Fig. 4.5) e verificou que a pressão do gás é 0,890 atm. (a) Se a pressão atmosférica é 762 Torr, que diferença de altura entre os dois lados do mercúrio o estudante encontrou? (b) Que lado está mais alto, o lado do manômetro ligado ao bulbo ou o lado aberto à atmosfera? (c) Se o estudante se enganou e trocou as leituras dos lados do manômetro ao registrar os dados no caderno de laboratório, qual seria a pressão do bulbo que ele registrou?

4.4 Uma reação é feita em um recipiente ligado a um manômetro de tubo fechado. Antes da reação, os níveis de mercúrio nos dois lados do manômetro estavam na mesma altura. À medida que a reação se processa, produz-se um gás. No fim da reação, a altura da coluna de mercúrio do manômetro que está do lado do vácuo sobe 30,74 cm e a altura do manômetro do lado ligado ao recipiente desce o mesmo valor. Qual é a pressão no recipiente no fim da reação, expressa em: (a) Torr, (b) atm; (c) Pa; (d) bar?

4.5 Suponha que você foi abandonado em uma ilha tropical e teve de fazer um barômetro primitivo usando água do mar (densidade 1,10 g·cm^{-3}). Que altura alcançaria a água em seu barômetro se a pressão atmosférica fizesse um barômetro de mercúrio alcançar 73,5 cm? A densidade do mercúrio é 13,6 g·cm^{-3}.

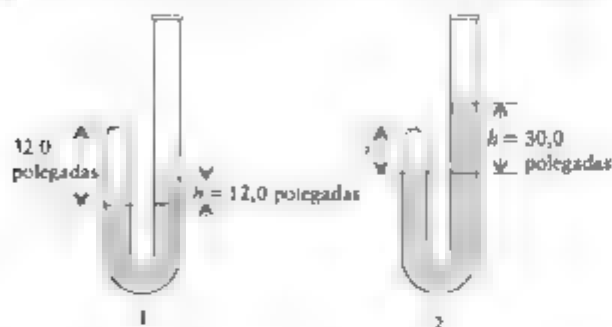
4.6 Um líquido desconhecido foi usado para encher um manômetro de tubo fechado. Verificou-se que, neste manômetro, a atmosfera produz uma diferença de altura de 6,14 m. Em um manômetro de mercúrio de tubo fechado, o deslocamento é de 758,7 mm. Qual é a densidade do líquido desconhecido?

4.7 Imagine que a largura de seu corpo (medida nos ombros) é de 20. polegadas e que a profundidade de seu corpo (do tórax até as costas) é de 10. polegadas. Se a pressão atmosférica é 14,7 lb·pol^{-2}, que massa de ar seu corpo suporta quando você está na posição vertical?

4.8 Os medidores de baixa pressão de laboratórios de pesquisa são, às vezes, calibrados em polegadas de água (polH_2O). Sabendo que a densidade do mercúrio, em 15°C, é 13,5 g·cm^{-3} e que a

densidade da água em mesma temperatura é 1,0 g·cm^{-3}, qual é a pressão (em Torr) dentro de um cilindro de gás cuja leitura é 8,9 polH_2O em 15°C?

Leis dos gases

4.9 Quando Robert Boyle fez seus experimentos, ele media a pressão em polegadas de mercúrio (polHg). Em um dia em que a pressão atmosférica era 29,85 polHg, ele prendeu um pouco de ar no braço de um tubo em J (1) e mediu a diferença de altura da coluna de mercúrio nos dois braços do tubo (h). Quando h = 12,0 polegadas, a altura do gás no braço do tubo era de 32,0 pol. Boyle, então, adicionou mais mercúrio até a altura h = 30,0 pol (2). (a) Qual era a altura do espaço de ar (em polegadas) no tubo em (2)? (b) Qual era a pressão do gás no tubo em (1) e (2) em mmHg?

4.10 Boyle continuou a adicionar mercúrio ao tubo do Exercício 4.9 até que a altura do ar retido reduziu-se a 6,85 pol. Considerando que a pressão atmosférica não mudou, qual era a pressão do ar retido neste momento (em polHg)?

4.11 Os seguintes dados foram obtidos para uma amostra de gás contendo 1,00 mol de moléculas em um recipiente rígido. (a) Determine o volume da amostra. (b) Lance os dados em um gráfico, a mão ou com o auxílio de um computador. Agora, suponha que você adicionou mais 1,00 mol de moléculas de gás mas manteve fixo o volume. Lance os dados da segunda amostra em um gráfico. (c) Em que temperatura (em kelvins) as duas linhas se cruzam?

Temperatura (°C)	Pressão (atm)
0	1,12
20	1,20
40	1,28
60	1,36
80	1,45

4.12 Os seguintes dados foram obtidos para uma amostra de gás contendo 5,00 mol de moléculas em um recipiente rígido. (a) Determine o volume da amostra. (b) Lance os dados em um gráfico, a mão ou com o auxílio de um computador. Agora, suponha que você adicionou mais 5,00 mols de moléculas de gás mas manteve fixo o volume. Lance os dados da segunda amostra em um gráfico. (c) Em que temperatura (em kelvins) as duas linhas se cruzam?

Temperatura (°C)	Pressão (atm)
0	4,48
20	4,80
40	5,14
60	5,46
80	5,80

4.13 (a) Um balão de 350,0 mL contém 0,1500 mol de ar em 24°C. Qual é a pressão do gás em quilopascals? (b) Você foi alertado de que 23,9 mg de trifluoreto de bromo exercem uma pressão de 10,0 Torr em 100. °C. Qual é o volume do recipiente em mililitros? (c) Um balão de 100,0 mL contém dióxido de enxofre em 0,77 atm e 30.°C. Qual é a massa do gás presente? (d) Um tanque de volume 6,00 × 10 m^3 contém metano em 129 kPa e 14°C. Quantos mols de CH_4 estão no tanque? (e) Uma ampola com 1,0 μL de hélio tem pressão de 2,00 kPa em −115°C. Quantos átomos de He estão na ampola?

4.14 (a) Um balão de 125,0 mL contém argônio em 1,30 atm em 77°C. Que quantidade de argônio está presente (em mols)? (b) Um balão de 120,0 mL contém 2,7 μg de O_2 em 17°C. Qual é sua pressão (em Torr)? (c) Um balão de 20,0 L em 215 K e 20. Torr contém nitrogênio. Qual é a massa de nitrogênio (em gramas)? (d) Uma amostra de 16,7 g de criptônio exerce a pressão de 1,00 × 10^2 m Torr em 44°C. Qual é o volume do recipiente? (e) Uma ampola com 2,6 μL de xenônio tem pressão de 2,00 Torr em 15°C. Quantos átomos de Xe estão na ampola?

4.15 (a) Prepare e registre um gráfico de pressão contra temperatura para 1,00 mol de gás, mostrando as curvas em volumes entre 0,01 L e 0,05 L, em incrementos de 0,01 L para T = 0 em 400 K. (b) Qual é a expressão da inclinação de cada uma dessas linhas? (c) O que é cada intercepto? Dê suas respostas com duas casas decimais.

4.16 (a) Prepare e registre um gráfico do volume contra temperatura para 1,00 mol de gás, mostrando as curvas em pressões entre 11.000 e 15.000 atm, em incrementos de 1.000 atm para T = 0 em 400 K. (b) Qual é a expressão da inclinação de cada uma dessas linhas? (c) O que é cada intercepto? Dê suas respostas com duas casas decimais.

4.17 Determine a pressão final quando (a) 7,50 mL de criptônio sob 2,0 × 10^4 kPa são transferidos para um recipiente de 1,0 L, (b) 54,2 cm^3 de O_2, sob 643 Torr, são comprimidos até 7,8 cm^3. Considere a temperatura constante.

4.18 (a) Suponha que 4,00 L de metano sob pressão de 800. Torr foram transferidos para um recipiente de volume 2,40 L. Qual é a pressão final do metano se a mudança ocorre em temperatura constante? (b) Um gás orgânico fluorado colocado em um cilindro é comprimido de um volume inicial de 936 mL sob 158 Pa, até 468 mL na mesma temperatura. Qual é a pressão final?

4.19 Uma lata de aerossol de 250. mL em 25°C e 1,10 atm foi lançada em um incinerador. Quando a lata alcançou 712°C, ela explodiu. Qual era a pressão na lata no momento da explosão, imaginando que a pressão era a maior possível nessa temperatura?

4.20 Um recipiente de armazenamento para gás hidrogênio, instalado ao ar livre, tem volume igual a 300. m^3 e está sob 1,5 atm e 10.°C às 2:00 h da manhã. Por volta das 14:00 h, a temperatura subiu para 30.°C. Qual é a nova pressão do hidrogênio no recipiente?

4.21 Um balão de hélio tem volume igual a 12,4 L quando a pressão é 0,885 atm e a temperatura, 22°C. O balão é resfriado sob pressão constante até a temperatura de −18°C. Qual é o volume do balão nessas condições?

4.22 Um químico preparou uma amostra de brometo de hidrogênio que ocupa 250 mL em 65°C e 500. Torr. Que volume ela ocuparia em 0°C sob a mesma pressão?

4.23 Um químico preparou 0,100 mol de Ne gasoso sob uma determinada pressão e temperatura em um recipiente expansível. Mais 0,010 mol de Ne foram, então, adicionados ao mesmo

recipiente. Como mudou o volume para manter a mesma pressão e temperatura?

4.24 Um químico preparou uma amostra de gás hélio sob uma certa pressão, temperatura e volume, e depois removeu metade das moléculas do gás. Quanto ele teve de variar a temperatura para manter a mesma pressão e o mesmo volume?

4.25 Uma amostra de gás metano, CH_4, foi aquecida lentamente na pressão constante de 0,90 bar. O volume do gás foi medido em diferentes temperaturas e um gráfico de volume *versus* temperatura foi construído. A inclinação da reta foi $2,88 \times 10^{-4}$ L·K^{-1}. Qual era a massa do metano?

4.26 Uma amostra de gás butano, C_4H_{10}, foi aquecida lentamente na pressão constante de 0,80 bar. O volume do gás foi medido em diferentes temperaturas e um gráfico de volume *versus* temperatura foi construído. A inclinação da reta foi 0,0208 L·K^{-1}. Qual era a massa do butano?

4.27 Foi-lhe dito que 35,5 mL de xenônio exerceram a pressão de 0,255 atm em −45°C. (a) Que volume a amostra ocupa sob 1,00 atm e 298 K? (b) Que pressão ela exerceria se fosse transferida para um frasco de 12,0 mL em 20.°C? (c) Calcule a temperatura necessária para o xenônio exercer a pressão de $5,00 \times 10^2$ Torr nesse frasco.

4.28 Um volume de 355 cm^3 de ar foi soprado em uma máquina que mede a capacidade pulmonar. Se o ar exalado dos pulmões estava sob a pressão de 1,08 atm em 37°C, mas a máquina estava em um ambiente cujas condições eram 0,958 atm e 23°C, qual foi o volume de ar medido pela máquina?

4.29 Qual é o volume molar de um gás ideal sob pressão atmosférica e (a) 500.°C; (b) no ponto de ebulição do nitrogênio líquido (−196°C)?

4.30 Qual é o volume molar de um gás ideal em 1,00 atm e (a) 212°F; (b) no ponto de sublimação normal do gelo seco (−78,5°C)?

4.31 Uma amostra de 1,00 L de ar, originalmente em −20°C e 759 Torr, foi aquecida até 235°C. Depois, a pressão foi levada a 765 Torr e a amostra, aquecida até 1250.°C. Por fim, a pressão foi abaixada até 252 Torr. Qual é o volume final da amostra de ar?

4.32 Um aparelho doméstico para carbonatar a água usa cilindros de aço que contêm dióxido de carbono com volume igual a 250. mL. Eles pesam 1,04 kg quando cheios e 0,74 kg quando vazios. Qual é a pressão do gás (em bars) em um cilindro cheio em temperatura de 20.°C?

4.33 O efeito da pressão alta em organismos, inclusive humanos, foi estudado para se obter informações úteis sobre mergulhos em águas profundas e sobre anestesia. Uma amostra de ar ocupa 1,00 L em 25°C e 1,00 atm. Qual é a pressão (em atm) necessária para comprimir a amostra até 239 cm^3 nessa temperatura?

4.34 Até que temperatura uma amostra de gás hélio deve ser resfriada, partindo de 127,0°C, para reduzir seu volume de 4,60 L até 0,115 L sob pressão constante?

4.35 O "ar" na roupa espacial dos astronautas é, na verdade, oxigênio puro na pressão de 0,30 bar. Cada um dos dois tanques da roupa espacial tem o volume de 3980. cm^3 e pressão inicial de 5860. kPa. Supondo que a temperatura do tanque é 16°C, que massa de oxigênio os dois tanques contêm?

4.36 Um vendedor de balões tem um recipiente de hélio de 20,0 L que está sob 150 atm em 25°C. Quantos balões de 2,50 L cada um podem ser enchidos, em 1,0 atm, com o hélio desse recipiente?

4.37 Verificou-se que monóxido de nitrogênio, NO, age como um neurotransmissor. Para preparar um estudo de seus efeitos, uma amostra foi coletada em um recipiente de volume 250,0 mL. Em 19,5°C, a pressão do recipiente é 24,5 kPa. Que quantidade (em mols) de NO foi coletada?

4.38 Balões de ar quente ganham altura porque a densidade do ar no interior do balão diminui quando ele se aquece. Até que temperatura você deveria aquecer uma amostra de ar, inicialmente em 340. K, para aumentar o volume em 14%?

4.39 Ao nível do mar, onde a pressão é 104 kPa e a temperatura 21,1°C, uma certa massa de ar ocupa 2,0 m^3. Até que volume ela se expandirá quando subir a uma altitude na qual a pressão e a temperatura são (a) 52 kPa, −5,0°C; (b) 880 Pa, −52,0°C?

4.40 O raio de um balão meteorológico era 1,0 m ao ser lançado ao nível do mar em 20.°C. Ele se expandiu e o raio aumentou para 3,0 m na altitude máxima, onde a temperatura era −20.°C. Qual era a pressão dentro do balão nessa altitude?

Densidade dos gases

4.41 Ordene os seguintes gases pela densidade crescente: CO, CO_2, H_2S. A temperatura e a pressão são as mesmas nas três amostras.

4.42 Ordene os seguintes gases pela densidade crescente: N_2, NH_3, NO_2. A temperatura e a pressão são as mesmas nas três amostras.

4.43 Uma amostra de 2,00 mg de argônio está confinada em um frasco de 0,0500 L em 20.°C. Uma amostra de 2,00 mg de criptônio está confinada em outro frasco de 0,0500 L. Qual deve ser a temperatura do criptônio para que ele tenha a mesma pressão que o argônio?

4.44 Que massa de amônia exercerá a mesma pressão que 12 mg de sulfeto de hidrogênio, H_2S, no mesmo recipiente, sob as mesmas condições?

4.45 Qual é a densidade, em g·L^{-1}, do vapor de clorofórmio, $CHCl_3$, em (a) $2,00 \times 10^2$ Torr e 298 K, (b) 100.°C e 1,00 atm?

4.46 Qual é a densidade, em g·L^{-1}, de sulfeto de hidrogênio, H_2S, em (a) 1,00 atm e 298 K, (b) 45,0°C e 0,876 atm?

4.47 O gás de um composto fluorado de metano tem densidade 8,0 g·L^{-1}, em 2,81 atm e em 300. K. (a) Qual é a massa molar do composto? (b) Qual é a fórmula do composto sabendo-se que ele é formado somente por C, H e F? (c) Qual é a densidade do gás em 1,00 atm e 298 K?

4.48 A densidade do gás de um composto de fósforo é 0,943 g·L^{-1}, em 420 K, quando sua pressão é 727 Torr. (a) Qual é a massa molar do composto? (b) Supondo que o composto permanece gasoso, qual seria sua densidade em 1,00 atm e 298 K?

4.49 Um composto usado na fabricação de Saran é 24,7% de C, 2,1% de H e 73,2% de Cl, em massa. O armazenamento de 3,557 g do gás do composto em um recipiente de 755 mL, em 0°C, leva a pressão até 1,10 atm. Qual é a fórmula molecular do composto?

4.50 A análise de um hidrocarboneto mostrou que ele tem 85,7% de C e 14,3% de H, em massa. Quando uma amostra de massa 1,77 g do gás foi armazenada em um balão de 1,500 L, em 17°C, o gás exerceu a pressão de 508 Torr. Qual é a fórmula molecular do hidrocarboneto?

4.51 A densidade de um gás é 0,943 g·L^{-1} em 298 K e 53,1 kPa. Qual é a massa molar do composto?

4.52 Uma amostra de 115 mg de eugenol, o composto responsável pelo odor do cravo-da-índia, foi colocada em um balão evacuado de volume 500,0 mL, em 280,0°C. A pressão exercida pelo eugenol no balão, nessas condições, foi 48,3 Torr. Em uma experiência de combustão, 18,8 mg de eugenol produziram 50,0 mg de dióxido de carbono e 12,4 mg de água. Qual é a fórmula molecular do eugenol?

Estequiometria das reações de gases

4.53 O processo de Haber de síntese da amônia é um dos processos industriais mais importantes para o bem-estar da humanidade. Ele é muito usado na produção de fertilizantes, polímeros e outros produtos. (a) Que volume de hidrogênio em 15,00 atm e 350 °C deve ser usado para produzir 1,0 tonelada (1 t = 10^3 kg) de NH_3? (b) Que volume de hidrogênio seria necessário em (a) se o gás fosse fornecido em 376 atm e 250 °C?

4.54 A nitroglicerina é um líquido sensível ao choque, que detona pela reação

$$4\ C_3H_5(NO_3)_3(l) \longrightarrow 6\ N_2(g) + 10\ H_2O(g) + 12\ CO_2(g) + O_2(g)$$

Calcule o volume total de gases produzido, em 215 kPa e 275°C, na detonação de 454 g de nitroglicerina.

4.55 Que condição inicial produziria o maior volume de dióxido de carbono na combustão de $CH_4(g)$ com excesso de gás oxigênio para produzir dióxido de carbono e água: (a) 2,00 L de $CH_4(g)$, (b) 2,00 g de $CH_4(g)$? Justifique sua resposta. O sistema é mantido na temperatura de 75°C e em 1,00 atm.

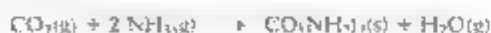
4.56 Que condição inicial produziria o maior volume de dióxido de carbono na combustão de $C_2H_4(g)$ com excesso de gás oxigênio para produzir dióxido de carbono e água: (a) 1,00 L de $C_2H_4(g)$; (b) 1,20 g de $C_2H_4(g)$? Justifique sua resposta. O sistema é mantido na temperatura de 45°C e em 2,00 atm.

4.57 O dióxido de carbono e a água produzem, por meio de uma série de etapas enzimáticas do processo de fotossíntese, glicose e oxigênio, de acordo com a equação

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$

Sabendo-se que a pressão parcial do dióxido de carbono na troposfera é 0,26 Torr e que a temperatura é 25°C, calcule o volume de ar necessário para produzir 10,0 g de glicose.

4.58 O composto natural ureia, $CO(NH_2)_2$, foi primeiramente sintetizado por Friedrich Wöhler na Alemanha, em 1828, pelo aquecimento de cianato de amônio. Essa síntese representou um evento importante, porque pela primeira vez um composto orgânico foi produzido a partir de uma substância inorgânica. A ureia também pode ser produzida pela reação entre dióxido de carbono e amônia:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$$

Que volumes de CO_2 e NH_3, em 200. atm e 450.°C, são necessários para produzir 2,50 kg de ureia, supondo que a reação se complete?

4.59 Uma amostra de 15,0 mL do gás amônia, em 1,00 × 10^2 Torr e 30.°C, é misturada com 25,0 mL do gás cloreto de hidrogênio, em 1,50 × 10^2 Torr e 25°C. A seguinte reação ocorre:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

(a) Calcule a massa de NH_4Cl que se forma. (b) Identifique o gás que está em excesso e determine sua pressão em 27°C, depois que a reação se completou (no volume combinado dos dois frascos originais).

4.60 Uma amostra de 1,00 L de gás eteno, C_2H_4, em 1,00 atm e 298 K, é queimada juntamente com 4,00 L do gás oxigênio, na mesma pressão e temperatura, para formar o gás dióxido de carbono e água líquida. Ignore o volume de água e determine qual é o volume final da mistura de reação em 1,00 atm e 298 K, depois que a reação se completou.

Misturas de gases

4.61 Uma amostra do gás cloreto de hidrogênio, HCl, borbulha através de benzeno líquido e é coletada em uma proveta. Imagine que as moléculas mostradas abaixo como esferas formam uma amostra representativa da mistura de HCl e benzeno (● representa uma molécula de HCl e ◦ representa uma molécula de benzeno). (a) Use a figura para determinar as frações molares de HCl e benzeno gasoso no interior do recipiente. (b) Quais são as pressões parciais de HCl e benzeno quando a pressão total no recipiente for 0,80 atm?

4.62 Um pedaço de metal lítio foi colocado em um balão contendo água em um dia em que a pressão atmosférica era 757,5 Torr. O lítio reagiu completamente com a água para produzir 250,0 mL de gás hidrogênio, coletado sobre a água em 23°C. Nesta temperatura, a pressão parcial da água é 21,07 Torr. (a) Qual é a pressão parcial do hidrogênio no frasco de coleta? (b) Que massa de lítio reagiu?

4.63 Um recipiente de volume 22,4 L contém 2,0 mol de $H_2(g)$ e 1,0 mol de $N_2(g)$ em 273,15 K. Calcule (a) suas pressões parciais e (b) a pressão total.

4.64 Um aparelho inicial um frasco de 4,0 L, que contém gás nitrogênio em 25°C e 803 kPa, unido por uma válvula a um frasco de 10,0 L que contém gás argônio em 25°C e 47,2 kPa. Quando a válvula é aberta, os gases misturam-se. (a) Qual é a pressão parcial de cada gás após a mistura? (b) Qual é a pressão total da mistura de gases?

4.65 Um balão de 1,00 L contém o gás nitrogênio, em 15°C, em 0,50 bar. 0,10 mol de $O_2(g)$ é adicionado ao balão e os gases se misturam. Em seguida, uma torneira se abre para permitir a saída de 0,020 mol de moléculas. Qual é a pressão parcial do oxigênio na mistura final?

4.66 Uma mistura de gases usada para simular a atmosfera de outro planeta contém 320. mg de metano, 175 mg de argônio e 225 mg de nitrogênio. A pressão parcial do nitrogênio em 300. K é 15,2 kPa. Calcule (a) a pressão total da mistura e (b) o volume.

4.67 Durante um experimento de eletrólise de água, o gás hidrogênio foi coletado em um dos eletrodos sob água em 20.°C e pressão externa igual a 756,7 Torr. A pressão de vapor da água em 20.°C é 17,54 Torr. O volume medido do gás era 0,220 L. (a) Qual é a pressão parcial do hidrogênio? (b) O outro produto da eletrólise da água é o gás oxigênio. Escreva uma equação balanceada da eletrólise da água para dar H_2 e O_2. (c) Que massa de oxigênio foi produzida na reação?

4.68 O gás óxido de dinitrogênio, N_2O, gerado na decomposição térmica de nitrato de amônio, foi coletado sob água. O gás úmido ocupou 126 mL em 21°C, quando a pressão atmosférica era 755 Torr. Que volume a mesma quantidade de óxido de dinitrogênio seco ocuparia se ele fosse coletado sob 755 Torr e 21°C? A pressão de vapor da água é 18,65 Torr em 21°C.

Movimentos das moléculas

4.69 Todas as moléculas de um gás colidem nas paredes de seu recipiente com a mesma força? Justifique sua resposta na base do modelo cinético dos gases.

4.70 Como muda a frequência de colisões das moléculas de um gás com as paredes de seu recipiente quando o volume do gás decresce em temperatura constante? Justifique sua resposta na base do modelo cinético dos gases.

4.71 Qual é a fórmula molecular de um composto de fórmula empírica CH que difunde 1,24 vezes mais lentamente do que o criptônio na mesma temperatura e pressão?

4.72 Qual é a massa molar de um composto que leva 2,7 vezes mais tempo para efundir por uma rolha porosa do que a mesma quantidade de XeF_2 na mesma temperatura e pressão?

4.73 Uma amostra do gás argônio efunde por uma rolha porosa em 147 s. Calcule o tempo necessário para a efusão do mesmo número de mols de (a) CO_2, (b) C_2H_4, (c) H_2 e (d) SO_2 nas mesmas condições de pressão e temperatura.

4.74 Uma amostra do gás neônio efunde por uma rolha porosa em 85,3 s. Calcule o tempo necessário para a efusão da mesma quantidade de (a) CH_2O, (b) C_2H_6, (c) He e (d) NO_2 nas mesmas condições de pressão e temperatura.

4.75 Um hidrocarboneto de fórmula empírica C_2H_3 levou 349 s para efundir por uma rolha porosa. Nas mesmas condições de temperatura e pressão, são necessários 210. s para que ocorra a efusão da mesma quantidade de átomos de argônio. Determine a massa molar e a fórmula molecular do hidrocarboneto.

4.76 Um composto usado para preparar cloreto de polivinila (PVC) tem a composição 38,4% de C, 4,82% de H e 56,8% de Cl, em massa. São necessários 7,73 min para um determinado volume do composto efundir por uma rolha porosa, mas só 6,18 min para a mesma quantidade de argônio difundir na mesma temperatura e pressão. Qual é a fórmula molecular do composto?

4.77 Calcule a energia cinética molar (em joules por mol) de uma amostra de gás criptônio em (a) 55,85°C e (b) 54,85°C. (c) A diferença de energia molar entre as respostas de (a) e (b) é a energia por mol necessária para elevar a temperatura do gás criptônio em 1,00°C. Essa quantidade é conhecida como capacidade calorífica molar. Quanto ela vale?

4.78 Calcule a energia cinética molar (em joules por mol) de uma amostra de gás neônio em (a) 25,00°C e (b) 26,00°C. (c) A diferença de energia entre as respostas de (a) e (b) é a energia por mol necessária para elevar a temperatura do neônio em 1°C. A quantidade é conhecida como capacidade calorífica molar. Quanto ela vale?

4.79 Calcule as raízes quadradas das velocidades quadráticas médias das moléculas de (a) metano, (b) etano e (c) propano, todas em −20.°C.

4.80 Calcule as raízes quadradas das velocidades quadráticas médias das moléculas de (a) gás flúor, (b) gás cloro e (c) gás bromo, todas em 350 °C.

4.81 A raiz quadrada das velocidades quadráticas médias das moléculas do gás metano, CH_4, em uma dada temperatura é 550. $m \cdot s^{-1}$. Qual é a raiz quadrada das velocidades quadráticas médias dos átomos de criptônio na mesma temperatura?

4.82 Em um experimento com gases, você está estudando uma amostra de 1,00 L de gás hidrogênio em 20°C e 2,40 atm. Você aqueceu o gás até dobrar a raiz quadrada das velocidades quadráticas médias das moléculas da amostra. Qual será a pressão final do gás?

4.83 Uma garrafa contém 1,0 mol de He(g). Outra garrafa contém 1,0 mol de Ar(g) na mesma temperatura. Nessa temperatura, a raiz quadrada da velocidade quadrática média do He é 1477 $m \cdot s^{-1}$ e a do Ar é 467 $m \cdot s^{-1}$. Qual é a razão entre o número de átomos de hélio na primeira garrafa e o de argônio na segunda garrafa que têm essa velocidade? Imagine que os dois gases têm comportamento ideal.

4.84 O número de moléculas de uma amostra de gás que têm a velocidade mais provável (v_{mp}) na temperatura T é a metade do mesmo tipo de moléculas que tem a velocidade mais provável em 300. K. Qual é a temperatura?

4.85 (a) A partir do gráfico da distribuição de velocidades de Maxwell mostrado na Figura 4.27, encontre o ponto que representa a velocidade mais provável das moléculas. (b) O que acontece com a percentagem de moléculas que têm a velocidade mais provável quando a temperatura aumenta?

4.86 Um cientista está estudando uma amostra de 1,00 mol de He(g) em um recipiente grande em 200. K. Calcule com que fator as seguintes variáveis modificam a pressão do gás e sua raiz quadrada das velocidades quadráticas médias: (a) O gás foi comprimido a um terço do volume original. (b) A temperatura foi reduzida para 100. K. (c) O hélio foi substituído pela mesma quantidade de xenônio.

Gases reais

4.87 A pressão de uma amostra de fluoreto de hidrogênio é mais baixa do que a esperada e, com o aumento da temperatura, sobe mais depressa do que o predito pela lei dos gases ideais. Sugira uma explicação.

4.88 Em que condições você esperaria que um gás real fosse (a) mais compressível do que um gás ideal; (b) menos compressível do que um gás ideal?

4.89 Dois balões idênticos estão cheios de um gás em 20°C e 100 atm. Um balão contém 1 mol de NH_3 e o outro, 1 mol de H_2. (a) Em qual dos balões as moléculas têm maior raiz quadrada das velocidades quadráticas médias? (b) Em que balão a atração entre as moléculas é maior? Explique seu raciocínio.

4.90 Dois balões idênticos estão cheios de um gás em 20°C e 100 atm. Um balão contém 1 mol de NH_3 e o outro, 1 mol de H_2. (a) Em qual dos balões as moléculas colidem mais por segundo com as paredes do balão? (b) Prediga, para cada balão, se a pressão será maior ou menor do que a prevista pela lei dos gases ideais? Explique seu raciocínio.

4.91 Use a equação do gás ideal para calcular a pressão, em 298 K, exercida por 1,00 mol de CO_2(g) quando limitado ao volume de (a) 15,0 L; (b) 0,500 L; (c) 50,0 mL. Repita os cálculos usando a equação de van der Waals. O que esses cálculos indicam sobre a precisão da dependência da pressão na lei dos gases ideais?

4.92 Use a equação do gás ideal para calcular a pressão, em 298 K, exercida por 1,00 mol H_2(g) quando limitado ao volume de (a) 30,0 L; (b) 1,00 L; (c) 50,0 mL. Repita os cálculos usando a equação de van der Waals. O que esses cálculos indicam sobre a precisão da dependência da pressão na lei dos gases ideais?

4.93 A tabela a seguir lista os parâmetros *a* de van der Waals de CO_2, CH_3CN, Ne e CH_4. Use seu conhecimento dos fatores

que governam as magnitudes de *a* para atribuir a cada um desses quatro gases um valor de *a*.

a (L² · atm · mol⁻²)	Substância
17,58	[illegible]
3,392	[illegible]
2,253	[illegible]
0,2107	[illegible]

4.94 Calcule a pressão exercida por 1,00 mol de C_2H_6(g) comportando-se como (a) um gás ideal; (b) um gás de van der Waals confinado nas seguintes condições: (1) em 273,15 K e 22,414 L; (2) em $1,00 \times 10^3$ K e 0,100 L.

4.95 Faça um gráfico da pressão contra o volume para 1 mol (a) de um gás ideal, (b) de gás amônia e (c) de gás oxigênio na faixa V = 0,05 L a 1,0 L, em 298 K. Use a equação de van der Waals para determinar as pressões dos gases reais.

4.96 Faça um gráfico da pressão contra o volume para 1 mol (a) de um gás ideal, (b) de dióxido de carbono, (c) de gás amônia e (d) de benzeno na faixa V = 0,1 L a 1,0 L, em 298 K. Use a equação de van der Waals para determinar as pressões dos gases reais.

Exercícios integrados

4.97 O desenho abaixo apresenta uma pequena seção de um balão que contém dois gases. As esferas de cor laranja representam átomos de neônio e as azuis, átomos de argônio. (a) Se a pressão parcial do neônio nesta mistura for 420. Torr, qual será a pressão parcial do argônio? (b) Qual é a pressão total?

4.98 Os quatro balões abaixo foram preparados com o mesmo volume e temperatura. O Balão I contém átomos de He, o Balão II, moléculas de Cl_2, o Balão III, átomos de Ar; e o Balão IV, moléculas de NH_3. Que balão tem (a) o maior número de átomos; (b) a maior pressão; (c) a maior raiz quadrada das velocidades quadráticas médias; (d) a maior energia cinética molar?

4.99 Os compostos inter-halogênios podem ser preparados pela reação direta dos elementos. As seguintes sínteses foram feitas em 298 K e 1,00 atm. Dê, em cada caso, o volume de produto, na mesma temperatura e pressão, que pode ser produzido a partir de 2,00 mols de F_2 e excesso de Cl_2: (a) $Cl_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF(g)$; (b) $Cl_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF_3(g)$; (c) $Cl_2(g) + 5\,F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF_5(g)$.

4.100 Colegas de quarto enchem dez balões para uma festa, cinco com hidrogênio e cinco com hélio. Após a festa, eles percebem que os balões de hidrogênio perderam um quarto de seu conteúdo devido à difusão através das paredes dos balões. Que fração de hélio os outros balões perderam no mesmo intervalo de tempo?

4.101 Neblina poluída por fotoquímica forma-se, em parte, pela ação da luz sobre o dióxido de nitrogênio. O comprimento de onda da radiação absorvida pelo NO_2 nesta reação é 197 nm.

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$$

(a) Desenhe a estrutura de Lewis do NO_2 e esquematize seus orbitais moleculares π. (b) Após a absorção de 1,07 mJ de energia por 2,5 L de ar em 20.°C e 0,85 atm, todas as moléculas de NO_2 desta amostra se dissociaram a partir da reação mostrada. Suponha que cada fóton absorvido leva à dissociação (em NO e O) de uma molécula de NO_2. Qual é a proporção, em partes por milhão, de moléculas de NO_2 nesta amostra? Imagine que a amostra tem comportamento ideal.

4.102 A reação de dimetil-hidrazina sólida, $(CH_3)_2N_2H_2$, e tetróxido de dinitrogênio, N_2O_4, foi investigada para uso como combustível de foguetes. A reação produz os gases dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2), e vapor de água (H_2O), que são ejetados nos gases de exaustão. Em um experimento controlado, dimetil-hidrazina sólida reagiu com excesso de tetróxido de dinitrogênio e os gases foram coletados em um balão fechado até atingir a pressão de 2,50 atm e a temperatura de 400,0 K. Quais são as pressões parciais de CO_2, N_2 e H_2O?

4.103 Suponha que 200. mL de cloreto de hidrogênio, em 690. Torr e 20.°C, se dissolveram em 100. mL de água. A solução foi titulada até o ponto estequiométrico com 15,7 mL de uma solução de hidróxido de sódio. Qual é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio usada para a titulação?

4.104 Suponha que 2,00 L de gás propano, C_3H_8, em 1,00 atm e 298 K, foram misturados com 5,00 L de gás oxigênio nas mesmas condições de pressão e temperatura e reagiram para formar o gás dióxido de carbono e água líquida. Ignore o volume da água formada e determine o volume final da mistura (incluindo produtos e excesso de reagente) em 1,00 atm e 298 K. Suponha que a reação se completou.

4.105 Um balão de volume 5,00 L foi evacuado e 43,78 g de tetróxido de dinitrogênio, N_2O_4, foram admitidos. Em −196°C, este composto é um sólido incolor. A amostra foi aquecida até 25°C e, no processo, N_2O_4 se vaporiza e se dissocia parcialmente para formar o gás NO_2. A pressão cresce lentamente e se estabiliza em 2,96 atm. (a) Escreva uma equação para a reação. (b) Se o gás que está no frasco em 25°C fosse exclusivamente N_2O_4, qual seria a pressão? (c) Se todo o gás que está no frasco fosse NO_2, qual seria a pressão? (d) Quais são as frações molares de N_2O_4 e NO_2 quando a pressão se estabiliza em 2,96 atm?

4.106 Quando 0,40 g de zinco impuro reagiu com excesso de ácido clorídrico, formaram-se 127 mL de gás hidrogênio, que foi coletado sobre água em 10.°C. A pressão externa era 737,7 Torr. (a) Que volume ocuparia o hidrogênio seco sob 1,00 atm e 298 K? (b) Que quantidade (em mols) de H_2 foi coletada? (c) Qual era a pureza percentual do zinco, supondo que todo o zinco presente reagiu completamente com HCl e que as impurezas não reagiram com HCl para produzir hidrogênio? A pressão de vapor da água em 10.°C é 9,21 Torr.

4.107 Suponha que 0,473 g de um gás desconhecido, que ocupa 200. mL em 1,81 atm e 25°C, foi analisado. A composição obtida foi de 0,414 g de nitrogênio e 0,0591 de hidrogênio. (a) Qual é a fórmula molecular do composto? (b) Desenhe a estrutura de Lewis da molécula. (c) Se 0,35 mmol de NH_3 efunde por uma pequena abertura de uma aparelhagem de vidro em 15,0 min em

200.°C, que quantidade do gás em estudo irá efundir pela mesma abertura por 25,0 min em 200.°C?

4.108 Quando uma amostra de 2,36 g de fósforo foi queimada em cloro, produziram-se 10,5 g de um cloreto de fósforo. Seu vapor levou 1,77 vezes mais tempo para efundir do que o mesmo número de mols de CO_2 nas mesmas condições de temperatura e pressão. Qual é a massa molar e a fórmula molecular do cloreto de fósforo?

4.109 Determine a razão entre o número de moléculas de um gás que tem velocidade dez vezes maior do que a raiz quadrada da velocidade quadrática média e o número de moléculas que têm velocidade igual à raiz quadrada da velocidade quadrática média. Será que esta razão é independente da temperatura? Explique seu raciocínio.

4.110 Os *air bags* de automóveis contêm cristais de azida de sódio, NaN_3, que, durante uma colisão, decompõem-se rapidamente para dar gás nitrogênio e o metal sódio. O gás nitrogênio liberado no processo infla instantaneamente o *air bag*. Suponha que o gás nitrogênio liberado se comporta como um gás ideal e que o volume dos sólidos produzidos é negligenciável (e pode ser ignorado). (a) Calcule a massa (em gramas) de azida de sódio necessária para gerar gás nitrogênio suficiente para encher um *air bag* de 57,0 L, em 1,37 atm e 25°C. (b) Qual é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas do gás N_2 formadas?

4.111 O espalhamento de odores pelo ar ocorre pela difusão de moléculas de gás. Alguém abriu um frasco contendo octanoato de etila na extremidade norte de uma sala de 5 m de comprimento e, simultaneamente, outra pessoa abriu um frasco contendo *p*-anisaldeído na extremidade sul da sala (isto é, a 5 m de distância do primeiro). O octanoato de etila ($C_{10}H_{20}O_2$) tem odor semelhante ao de frutas e o *p*-anisaldeído ($C_8H_8O_2$), odor semelhante ao da hortelã. A que distância (em metros) da extremidade norte da sala deve estar uma pessoa para sentir primeiro o cheiro de hortelã?

4.112 Você sabe que 2,55 g de um hidrocarboneto gasoso enche um frasco de 3,00 L, em 0,950 atm e 82,0°C. Escreva a fórmula de Lewis do hidrocarboneto.

4.113 Uma amostra sólida, finamente pulverizada, de um óxido de ósmio (que funde em 40 °C e ferve em 130.°C), cuja massa é 1,509 g, foi colocada em um cilindro dotado de um pistão móvel que pode se expandir contra a pressão atmosférica de 745 Torr. Suponha que a quantidade de ar residual inicialmente presente no cilindro é desprezível. Quando a amostra é aquecida até 200.°C, ocorre vaporização completa e o volume do cilindro se expande até 235 mL. Qual é a massa molar do óxido? Supondo que a fórmula do óxido é OsO_x, qual é o valor de *x*?

4.114 Como a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás varia com a temperatura? Ilustre esta relação lançando em gráfico a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de N_2 contra a temperatura de T = 100 K a T = 300 K.

4.115 Um grupo de estudantes de química injetou 46,2 g de um gás em um recipiente evacuado de volume constante, em 27°C, sob pressão atmosférica. Agora os estudantes querem aquecer o gás sob pressão constante, permitindo que uma certa quantidade dele escape durante o aquecimento. Que massa de gás deve ser liberada se a temperatura chegar a 327°C?

4.116 A raiz quadrada da velocidade quadrática média, v_{rms}, de um gás foi derivada na Seção 4.10. Usando a distribuição de velocidades de Maxwell, pode-se também calcular a velocidade média e a velocidade mais provável (mp) de uma coleção de moléculas. As equações usadas para essas duas quantidades são $v_{média} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ e $v_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$. Esses valores têm uma relação fixa um com o outro. (a) Coloque essas três quantidades em ordem crescente de magnitude. (b) Mostre que as magnitudes relativas são independentes da massa molar do gás. (c) Use a menor velocidade como referência para estabelecer a ordem de magnitude e determinar a relação entre os valores maiores e menores.

4.117 (a) Os parâmetros de van der Waals do hélio são $a = 3{,}41 \times 10^{-2}\ L^2{\cdot}atm{\cdot}mol^{-2}$ e $b = 2{,}38 \times 10^{-2}\ L{\cdot}mol^{-1}$. Calcule, a partir dos parâmetros de van der Waals, o volume aparente (em pm^3) e o raio (em pm) de um átomo de hélio. (b) Estime o volume de um átomo de hélio na base do raio atômico. (c) Como essas quantidades se comparam? Será que elas deveriam ser iguais? Discuta.

4.118 Mostre que o parâmetro *b* de van der Waals está relacionado com o volume molar, V_{mol}, por $b = 4N_A V_{mol}$. Trate as moléculas como esferas de raio *r*, de modo que $V_{mol} = \frac{4}{3}\pi r^3$. A aproximação máxima permitida dos centros é $2r$.

4.119 Um litro de gás cloro, em 1 atm e 298 K, reage completamente com 1,00 L de gás nitrogênio e 2,00 L de gás oxigênio na mesma temperatura e pressão. Forma-se um único produto gasoso, que enche um frasco de 2,00 L, em 1,00 atm e 298 K. Use essas informações para determinar as seguintes características do produto: (a) sua fórmula empírica; (b) sua fórmula molecular; (c) a fórmula de Lewis mais favorável com base em argumentos de carga formal (o átomo central é N); (d) a forma da molécula.

4.120 Uma amostra do gás arsano, AsH_3, em um frasco de 500,0 mL, em 300. Torr e 223 K, é aquecido até 473 K, temperatura na qual o arsano se decompõe em arsênio sólido e gás hidrogênio. O frasco é, então, esfriado até 273 K e a pressão alcança 508 Torr. Será que todo o arsano se decompôs? Calcule a percentagem de moléculas de arsano que se decompuseram.

4.121 A equação de van der Waals pode ser rearranjada na seguinte reação cúbica:

$$V^3 + n\left(\frac{RT + bP}{P}\right)V^2 + \left(\frac{n^2 a}{P}\right)V - \frac{n^3 a}{P}$$

(a) Use esta equação para calcular o volume ocupado por 0,505 mol de NH_3(g) em 25°C e 95,0 atm. Os parâmetros de van der Waals de NH_3 são $a = 4{,}169\ L^2{\cdot}atm{\cdot}mol^{-2}$ e $b = 3{,}71\ L{\cdot}mol^{-1}$. (b) Que forças predominam nesta temperatura e pressão, as atrativas ou as repulsivas?

Ligações com a química

4.122 A pirita de ferro, FeS_2, é a forma mais comum do enxofre no carvão. Na combustão do carvão, o oxigênio reage com a pirita de ferro para produzir óxido de ferro(III) e dióxido de enxofre, que é uma fonte importante de poluição do ar e contribui fortemente para as chuvas ácidas.

(a) Escreva a equação balanceada da queima de FeS_2 no ar para dar óxido de ferro(III) e dióxido de enxofre.

(b) Calcule a massa de Fe_2O_3 produzida na reação de 75,0 L de oxigênio, sob 2,33 atm e 150.°C, com excesso de pirita de ferro.

(c) Se o dióxido de enxofre gerado em (b) for dissolvido para formar 5,00 L de solução em água, qual é a concentração molar da solução do ácido sulfuroso resultante, H_2SO_3?

(d) Que massa de SO_2 é produzida na queima de 1,00 tonelada (1 t = 10^3 kg) de carvão rico em enxofre, se o conteúdo de pirita é 5% em massa? (e) Qual é o volume do gás SO_2, gerado em (d) em 1,00 atm e 25°C?

(f) Um modo de remover o SO_2 dos gases de exaustão é usar a reação $CaO(s) + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(s)$. Em um teste deste procedimento, uma mistura de dióxido de enxofre e nitrogênio gasosos foi preparada em 25°C em um balão de volume 500. mL em 1,09 atm. A mistura foi passada sobre óxido de cálcio em pó, e quente, que remove o dióxido de enxofre, e transferida para um balão de volume 150. mL, sob pressão de 1,09 atm em 50.°C. (i) Qual era a pressão parcial do SO_2 na mistura inicial? (ii) que massa de SO_2 estava presente na mistura inicial?

(g) Os parâmetros de van der Waals do SO_2 são a = 6,865 $L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$ e b = 0,0568 $L \cdot mol^{-1}$. Calcule a pressão do gás SO_2 confinado em um balão de 1,00 L em 27°C, usando a lei dos gases ideais e a equação de van der Waals para 0,100 mol a 0,500 mol de SO_2 em incrementos de 0,100 mol.

(h) Calcule o desvio percentual entre o valor ideal e o valor de van der Waals em cada ponto da parte (g).

(i) Nas condições da parte (g), que termo tem o maior efeito sobre a pressão do SO_2, as atrações intermoleculares ou as repulsões?

(j) Se considerarmos como ideais todos os gases em que a pressão observada difere por menos de 5% do valor ideal, em que ponto o SO_2 torna-se um gás "real"?

Líquidos e Sólidos

Quais são as idéias importantes? As fases condensadas da matéria são uma conseqüência da ação das forças intermoleculares atrativas. Quando os átomos, íons e moléculas não têm energia suficiente para escapar da influência de seus vizinhos, eles formam sólidos com arranjos característicos. Os líquidos formam-se quando os átomos podem se mover em relação a seus vizinhos, mas não escapam completamente de sua influência.

Por que precisamos estudar este assunto? Este capítulo mostra como as propriedades atômicas e moleculares estão relacionadas às propriedades e à estrutura de sólidos e líquidos, continuando o processo que começamos no Capítulo 4 para gases. Como os cientistas inventam novos materiais levando em conta as propriedades e interações das partículas e como elas influenciam suas propriedades, a formulação dos materiais de amanhã requer a compreensão dessas relações, como veremos em mais detalhes no Capítulo 6.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo usa os conceitos de energia potencial (Seção A), interações coulombicas (Seção 2.4), moléculas polares e dipolos (Seção 3.3), e forças intermoleculares nos gases (Seção 4.12).

As moléculas se atraem. Deste fato simples, surgem importantes conseqüências. Rios, lagos e oceanos existem porque as moléculas de água se atraem e formam um líquido. Sem esse líquido, não haveria vida. Sem as forças entre as moléculas, nossa carne se separaria dos ossos e os oceanos virariam gás. De forma menos dramática, as forças entre as moléculas governam as propriedades físicas da matéria e contribuem para explicar as diferenças entre as substâncias que estão à nossa volta. Elas explicam por que o dióxido de carbono é um gás que exalamos, por que a madeira é um sólido sobre o qual podemos ficar em pé e por que o gelo flutua na água.

As moléculas também se repelem. Ao entrar em contato, resistem à compressão. É por isso que as moléculas têm volume definido. O resultado é que não afundamos no chão e os objetos sólidos têm forma definida. Mesmo nos gases, as repulsões são importantes porque garantem que as moléculas não passam umas por dentro das outras, mas colidem entre si.

Tratamos, no Capítulo 4, dos gases, nos quais as forças intermoleculares têm um papel muito pequeno. Veremos agora os líquidos e sólidos, nos quais as forças responsáveis pela agregação são de importância crucial para a determinação das propriedades físicas do conjunto de moléculas. Uma molécula isolada de água, por exemplo, não é úmida, mas uma coleção de moléculas de água o é, porque as moléculas de água se atraem umas às outras e atraem outras substâncias, espalhando-se por sua superfície. Uma molécula isolada de água não congela nem ferve, mas uma coleção delas sim, porque no processo de congelamento as moléculas ficam juntas e durante a ebulição elas se separam para formar um gás.

Teremos de refinar nosso modelo atômico e molecular da matéria para ver como as propriedades do conjunto de moléculas, como tamanho, forma e polaridade, podem ser interpretadas em termos das propriedades de moléculas isoladas. Começaremos pela exploração das **forças intermoleculares**, isto é, as forças entre moléculas, que são diferentes das forças responsáveis pela formação das ligações entre átomos. Depois, veremos como as forças intermoleculares determinam as propriedades físicas dos líquidos e as estruturas e propriedades físicas dos sólidos.

FORÇAS INTERMOLECULARES

O estado mais simples da matéria é o gás. Podemos entender muitas das propriedades de um gás — a pressão, por exemplo — em termos do modelo cinético descrito no Capítulo 4, no qual as moléculas não interagem entre si, exceto durante colisões. Vimos, também, que o modelo pode ser melhorado e usado para explicar as propriedades dos gases reais,

levando em conta a atração e a repulsão das moléculas. Mas qual é a origem dessas forças de atração e repulsão? Qual é a sua relação com as propriedades das moléculas? Essas são algumas das questões que discutiremos nas próximas seis seções.

5.1 Origem das forças intermoleculares

As forças intermoleculares são responsáveis pela existência das várias diferentes "fases" da matéria. Uma fase é uma forma da matéria que tem composição química e estado físico uniformes. As fases da matéria incluem os três estados físicos comuns, sólido, líquido e gás (ou vapor), que vimos na seção A. Muitas substâncias têm mais de uma fase sólida, com arranjos diferentes dos átomos ou das moléculas. Por exemplo, o carbono tem várias fases sólidas: uma delas é o diamante, duro e transparente, e outra é a grafita, mole e preta, que usamos no lápis de escrever. Uma **fase condensada** significa simplesmente uma fase sólida ou líquida. A temperatura na qual um gás se condensa para formar um líquido ou um sólido depende da intensidade das forças atrativas entre as moléculas.

Todas as interações interiônicas e quase todas as interações intermoleculares podem ser atribuídas, em grande parte, às interações coulômbicas entre cargas (Seção 2.4), e na discussão das interações moleculares utilizaremos muito a Eq. 5 da Seção A, a expressão da energia potencial, E_p, entre duas cargas, Q_1 e Q_2, separadas por uma distância r:

$$E_P = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (1)^*$$

Essa expressão se aplica diretamente a íons, mas é a base de todas as interações que discutiremos, inclusive as interações entre moléculas neutras.

FIGURA 5.1 Dependência da energia potencial com a distância de interação entre átomos e íons que formam uma ligação (laranja, linha inferior) e que não formam ligação (marrom, linha superior). Observe que um poço de potencial muito profundo caracteriza a formação de uma ligação química. O poço raso na curva superior mostra que mesmo quando não há formação de ligação, as forças atrativas reduzem a energia das partículas.

A Figura 5.1 mostra o aspecto geral da dependência dessa energia potencial da interação entre átomos que formam ligações químicas e entre átomos e moléculas que não formam ligações químicas umas com as outras. Em ambos os casos, quando a separação diminui a partir de distâncias infinitas, a energia também diminui. Entretanto, a partir de certo ponto, a energia potencial aumenta. As repulsões passam a ser dominantes e a energia potencial cresce rapidamente para valores muito altos. As formas das duas curvas são muito semelhantes, mas a profundidade do poço de potencial é muito menor para as interações intermoleculares do que quando há formação de ligação química e o mínimo ocorre em distâncias maiores. Neste capítulo focalizaremos as interações intermoleculares. Os tipos diferentes de interação estão resumidos na Tabela 5.1.

Quando forças atrativas juntam as moléculas, formam-se fases condensadas. As repulsões dominam em distâncias pequenas.

5.2 Forças íon-dipolo

Os sólidos iônicos dissolvem-se em água quando certo número de moléculas de água liga-se aos íons e os separa. A ligação de moléculas de água a partículas solúveis, especialmente, mas não exclusivamente, íons, é chamada de **hidratação**. A hidratação se deve ao caráter

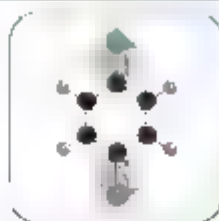
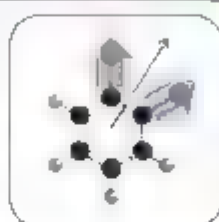
TABELA 5.1 Forças interiônicas e intermoleculares*

Tipo de interação	Energia típica (kJ·mol⁻¹)	Espécies que interagem
íon-íon	250	somente íons
íon-dipolo	15	íons e moléculas polares
dipolo-dipolo	2	moléculas polares estacionárias
	0,3	moléculas polares em rotação
dipolo-dipolo induzido	2	pelo menos uma molécula deve ser polar
London (dispersão)[†]	2	todos os tipos de moléculas
ligação hidrogênio	20	moléculas que contêm uma ligação N—H, O—H ou F—H; a ligação é um átomo de H compartilhado pelas moléculas

*A interação total experimentada por uma espécie é a soma de todas as interações das quais ela participa.
[†]Também conhecida como interação dipolo induzido-dipolo induzido.

mais polar. Para decidir se uma molécula é polar, verifique se os momentos de dipolo das ligações se cancelam ou não, como foi explicado na Seção 3.3. A polaridade das ligações C—H é suficientemente baixa para que elas não tenham efeito significativo e, portanto, possam ser ignoradas.

RESOLVA

As duas ligações C—Cl do *p*-dicloro-benzeno ficam em posições exatamente opostas no anel e seus momentos de dipolo se cancelam, produzindo uma molécula apolar.

A molécula de *o*-dicloro-benzeno é polar porque os dipolos das duas ligações C—Cl não se cancelam. Portanto, pode-se predizer um ponto de ebulição mais alto para o *o*-dicloro-benzeno do que para o *p*-dicloro-benzeno.

Avalie Os valores experimentais são 180°C, para *o*-dicloro-benzeno, e 174°C, para o *p*-dicloro-benzeno.

Teste 5.1A Que composto terá o ponto de ebulição mais alto, o *cis*-dicloro-eteno (5) ou o *trans*-dicloro-eteno (6)?

[*Resposta:* *cis*-dicloro-eteno]

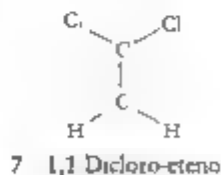
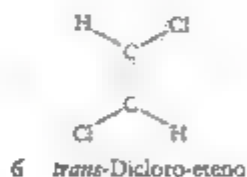
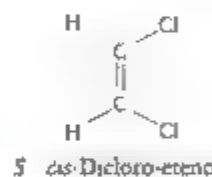
Teste 5.1B Que composto terá o ponto de ebulição mais alto, o 1,1-dicloro-eteno (7) ou o *trans*-dicloro-eteno?

As moléculas polares participam de interações dipolo-dipolo, que decorrem da atração entre as cargas parciais de suas moléculas. As interações dipolo-dipolo são mais fracas do que as forças entre íons e diminuem rapidamente com a distância, especialmente nas fases líquida e gás, em que as moléculas estão em rotação.

FIGURA 5.5 Uma molécula polar que roda nas proximidades de outra molécula polar passa mais tempo na orientação de menor energia (embaixo), que favorece as atrações; logo, a interação resultante é atrativa, porém menos do que seria se as moléculas não estivessem rodando.

5 *cis*-Dicloro-eteno

6 *trans*-Dicloro-eteno

7 1,1-Dicloro-eteno

5.4 Forças de London

Interações atrativas são encontradas mesmo entre moléculas não polares. Uma evidência da existência dessas interações é que os gases nobres – que, por serem monoatômicos, são necessariamente não polares – podem ser liquefeitos, e muitos compostos não polares, como, por exemplo, os hidrocarbonetos que formam a gasolina, são líquidos.

À primeira vista, parece não existir um mecanismo de atração entre moléculas não polares. Para encontrar a explicação para essas propriedades é necessário refinar nosso modelo de distribuição dos elétrons de uma molécula. Em primeiro lugar, é preciso lembrar que todas as representações da distribuição dos elétrons e das cargas nos desenhos computadorizados que vimos (estruturas 1 e 2, por exemplo) são valores *médios*. Em uma molécula não polar, ou em um átomo isolado, os elétrons parecem estar simetricamente distribuídos. Na verdade, em um determinado instante, as nuvens de elétrons de átomos e moléculas não são uniformes. Se pudéssemos fazer uma fotografia instantânea de uma molécula, a distribuição eletrônica pareceria uma nebulosa em movimento. Os elétrons podem se concentrar em algum ponto da molécula, deixando o núcleo parcialmente exposto. Como resultado, uma região da molécula adquire uma carga parcial negativa instantânea e, a outra região, uma carga parcial positiva instantânea. No momento seguinte – na verdade, cerca de 10[illegible] s depois –, as cargas podem se inverter ou estar em outras posições. Até mesmo uma molécula não polar pode ter um momento de dipolo *instantâneo* variável (Fig. 5.6).

Um momento de dipolo instantâneo em uma molécula distorce a nuvem de elétrons de uma molécula vizinha e dá origem a um momento de dipolo na segunda molécula: os dois

TABELA 5.2 Pontos de fusão e de ebulição de substâncias*

Substância	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Substância	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Gases nobres			**Espécies inorgânicas pequenas**		
He	−270 (3,5 K)[†]	−269 (4,2 K)	H_2	−259	−253
Ne	−249	−246	N_2	−210	−196
Ar	−189	−186	O_2	−218	−183
Kr	−157	−153	H_2O	0	100
Xe	−112	−108	H_2S	−86	−60
Halogênios			NH_3	−78	−33
F_2	−220	−188	CO_2	—	−78s
Cl_2	−101	−34	SO_2	−76	−10
Br_2	−7	59	**Compostos orgânicos**		
I_2	114	184	CH_4	−182	−162
Halogenetos de hidrogênio			CF_4	−150	−129
HF	−93	20	CCl_4	−23	77
HCl	−114	−85	C_6H_6	6	80
HBr	−89	−67	CH_3OH	−94	65
HI	−51	−35	glicose	142	d
			sacarose	184d	

*Abreviações: s, o sólido sublima; d, o sólido se decompõe.
[†]Sob pressão.

$$E_p \propto -\frac{C}{r^6} \qquad (7)^*$$

em que C depende das moléculas e do tipo de interação. As interações intermoleculares que dependem do inverso da sexta potência da distância são conhecidas coletivamente como **interações de van der Waals**, para honrar o cientista holandês Johannes van der Waals, que as estudou profundamente.

FIGURA 5.8 (a) Os momentos de dipolo instantâneos em duas moléculas cilíndricas vizinhas tendem a ficar juntos e a interagir fortemente em uma região relativamente grande da molécula, como indicado pelas linhas verticais. (b) Os de duas moléculas esféricas vizinhas tendem a ficar mais afastados e a interagir fracamente em uma região pequena da molécula.

EXEMPLO 5.2

Explicação das tendências dos pontos de ebulição

Explique as tendências dos pontos de ebulição dos halogenetos de hidrogênio: HCl, −85°C; HBr, −67°C; HI, −35°C.

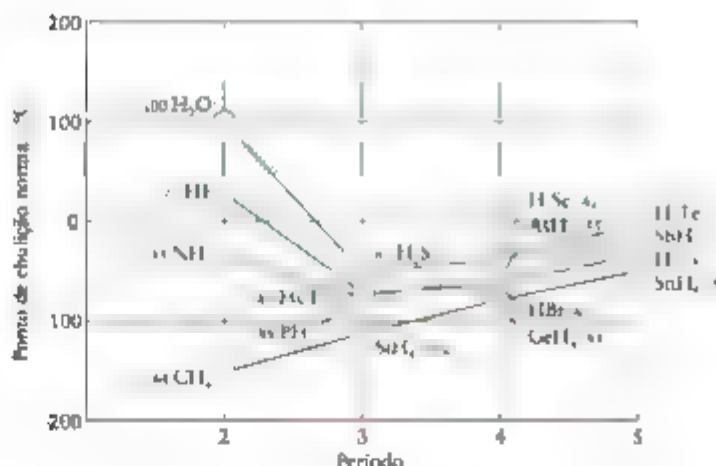
PLANEJE Forças intermoleculares mais fortes levam a pontos de ebulição mais altos. Os momentos de dipolo e a energia das interações dipolo-dipolo aumentam com a polaridade da ligação H—X e, portanto, com a diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e halogênio. A energia das forças de London aumenta com o número de elétrons. Use os dados para decidir qual é o efeito dominante.

RESOLVA Os dados da Fig. 2.12 mostram que as diferenças de eletronegatividade diminuem de HCl para HI; logo, os momentos de dipolo diminuem e, em consequência, as forças dipolo-dipolo também diminuem, uma tendência que sugere que os pontos de ebulição deveriam diminuir de HCl para HI. Como essa previsão entra em conflito com os dados, é preciso examinar o que acontece com as interações de London. O número de elétrons da molécula aumenta de HCl para HI; logo, as interações de London também crescem. Portanto, os pontos de ebulição deveriam crescer de HCl para HI, o que está de acordo com os dados experimentais. Essa análise sugere que as interações de London predominam sobre as interações dipolo-dipolo no caso dessas moléculas.

Teste 5.2A Explique a tendência dos pontos de ebulição dos gases nobres, que aumentam do hélio para o xenônio.

Resposta: A energia das interações de London aumenta com o número de elétrons.]

Teste 5.2B Sugira uma razão para que o trifluoro-metano, CHF_3, tenha ponto de ebulição mais alto do que o tetrafluoro-metano, CF_4.

FIGURA 5.9 Os pontos de ebulição da maior parte dos hidretos moleculares dos elementos do bloco p mostram um aumento suave com a massa molar em cada grupo. Entretanto, três compostos – amônia, água e fluoreto de hidrogênio – têm comportamento anormal.

As interações de London surgem da atração entre os dipolos elétricos instantâneos de moléculas vizinhas e agem em todos os tipos de moléculas. Sua energia aumenta com o número de elétrons da molécula. Elas se superpõem às interações dipolo-dipolo. Moléculas polares também atraem moléculas não polares através de interações fracas dipolo-dipolo induzido.

5.5 Ligação hidrogênio

As interações de London são "universais", no sentido de que elas se aplicam a todas as moléculas, independentemente de sua identidade química. Do mesmo modo, as interações dipolo-dipolo dependem somente da polaridade das moléculas, não de sua identidade química. Existe, no entanto, outra interação intermolecular muito forte que é *específica* para moléculas que têm certos tipos de átomos.

Podemos começar a suspeitar que existe uma interação especial quando colocamos em gráfico os pontos de ebulição de compostos binários de hidrogênio com os elementos dos grupos 14/IV a 17/VII (Fig. 5.9). A tendência no Grupo 14/IV é a que se esperaria para compostos semelhantes com número diferente de elétrons, isto é, os pontos de ebulição aumentam de cima para baixo no grupo, porque a energia das interações de London aumenta. A amônia, a água e o fluoreto de hidrogênio, entretanto, têm comportamento anômalo. Seus pontos de ebulição excepcionalmente altos sugerem que existem forças atrativas muito fortes entre as moléculas.

10 Ligação hidrogênio (em água)

A interação forte responsável pelos altos pontos de ebulição dessas e de outras substâncias se deve à chamada **ligação hidrogênio**, uma atração intermolecular na qual um átomo de hidrogênio ligado a um átomo pequeno e fortemente eletronegativo, mais especificamente N, O ou F, é atraído pelo par isolado de elétrons de outro átomo de N, O ou F 10). Para entender como se forma a ligação hidrogênio, imaginemos o que acontece quando uma molécula de água se aproxima de outra. As ligações O H são polares. O átomo de O, que é eletronegativo, atrai fortemente os elétrons da ligação, deixando o átomo de hidrogênio quase completamente desprotegido. Como este último é muito pequeno, ele pode se aproximar bastante, com sua carga parcial positiva, de um dos pares isolados de elétrons do átomo de O de outra molécula de água. O par isolado de elétrons e a carga parcial positiva atraem-se fortemente e formam a ligação hidrogênio. A ligação hidrogênio é mais forte quando o átomo de hidrogênio está na linha reta que une os dois átomos de oxigênio. A ligação hidrogênio é representada por uma linha pontilhada, logo, a ligação entre dois átomos de O é representada por O H O. A distância de ligação O H é igual a 101 pm e a distância H···O é ligeiramente maior. No gelo, ela é igual a 175 pm.

Teste 5.3A Quais das seguintes ligações intermoleculares podem ser atribuídas às ligações hidrogênio: (a) CH_3NH_2 a CH_3NH_2; (b) CH_3OCH_3 a CH_3OCH_3; (c) HBr a HBr?

[*Resposta:* Somente (a) tem o H diretamente ligado a N, O ou F.]

Teste 5.3B Quais das seguintes moléculas podem, no estado puro, participar de ligações hidrogênio: (a) CH_3OH; (b) PH_3; (c) HClO (cuja estrutura é Cl O H)?

Quanto maior for a viscosidade de um líquido, mais lentamente ele escoa. A viscosidade normalmente diminui com o aumento da temperatura. A tensão superficial decorre do desequilíbrio de forças intermoleculares na superfície de um líquido. A ação capilar é uma consequência do desequilíbrio entre as forças adesivas e coesivas.

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS

Quando a temperatura é tão baixa que as moléculas de uma substância não têm energia suficiente para escapar, ainda que parcialmente, de seus vizinhos, ela se solidifica. A natureza do sólido depende do tipo de forças que mantêm juntos os átomos, íons ou moléculas. A compreensão da estrutura dos sólidos, em termos das propriedades dos átomos, ajuda a entender por que, por exemplo, os metais são maleáveis, mas os cristais de sal se quebram sob pressão, e por que os diamantes são duros.

5.9 Classificação dos sólidos

FIGURA 5.17 Os sólidos cristalinos têm faces bem definidas e uma estrutura interna ordenada. Cada face do cristal é o plano extremo de uma pilha ordenada de átomos, moléculas ou íons.

Um **sólido cristalino** é um sólido no qual os átomos, íons ou moléculas estão em um arranjo ordenado (Fig. 5.17). Os sólidos cristalinos têm ordem de longo alcance. Um **sólido amorfo** é aquele em que os átomos, íons ou moléculas estão desordenados, como ocorre com a manteiga, a borracha e o vidro (Fig. 5.18). A estrutura de um sólido amorfo é muito semelhante à de um líquido congelado no tempo. Os sólidos cristalinos têm, em geral, superfícies planas bem definidas, chamadas de **faces do cristal**, em ângulos bem definidos uns em relação aos outros. Essas faces são formadas por camadas ordenadas de átomos (Quadro 5.1). Os sólidos amorfos não têm faces bem-definidas, a menos que tenham sido moldados ou cortados.

O arranjo de átomos, íons e moléculas de um cristal pode ser determinado experimentalmente por difração de raios X (Técnica Principal 3, que segue este capítulo), uma das técnicas mais úteis para a determinação da estrutura de sólidos.

Os sólidos cristalinos são classificados segundo as ligações que mantêm seus átomos, íons ou moléculas em suas posições:

Sólidos moleculares são conjuntos de moléculas discretas mantidas em suas posições por forças intermoleculares.
Sólidos reticulares, formados por átomos ligados a seus vizinhos por covalências em todo o sólido.
Sólidos metálicos, ou, simplesmente, *metais*, formados por cátions unidos por um "mar" de elétrons.
Sólidos iônicos, construídos pela atração mútua de cátions e ânions.

FIGURA 5.18 (À esquerda) O quartzo é uma forma cristalina da sílica, SiO_2, cujos átomos estão em um arranjo ordenado, representado aqui em duas dimensões. (À direita) Quando a sílica fundida se solidifica, torna-se vidro. Os átomos estão agora em um arranjo desordenado.

QUADRO 5.1 Como podemos saber... qual é a aparência de uma superfície?

Mesmo os microscópios ópticos mais potentes não permitem que se veja os átomos da superfície de um sólido. No entanto, o novo campo da *nanotecnologia*, o desenvolvimento e estudo de estruturas em escala nanométrica, exige a capacidade de resolver as superfícies em escala atômica. Uma nova técnica que permite que os átomos sejam visualizados, a *microscopia de varredura por tunelamento* (MVT), é uma importante ferramenta para a nanotecnologia. A técnica produz imagens como as desta página. A primeira delas mostra um pequeno cristal de iodeto de sódio em uma superfície de cobre.

Um cientista tentou criar um cristal de iodeto de sódio bidimensional sobre uma superfície de cobre, mas os íons se rearranjaram espontaneamente em um minúsculo cristal tridimensional.

O princípio de funcionamento dos MVT é que, embora os elétrons tenham propriedades de ondas (Seção 1.5), eles podem penetrar e atravessar regiões do espaço que não seriam permitidas pela mecânica clássica. Essa penetração é chamada de *tunelamento*. Esse efeito é usado na MVT (daí o nome) colocando-se a ponta afiada de uma agulha perto de uma superfície e monitorando a corrente que flui entre a ponta da agulha e a superfície. A magnitude da corrente, assim como o tunelamento, é muito sensível à distância entre a ponta e a superfície, e variações até mesmo do tamanho de um átomo podem afetá-la.

Para obter uma imagem MVT, a ponta afiada movimenta-se para frente e para trás pela superfície, em uma série de linhas paralelas muito próximas (daí o nome "varredura"). A ponta é extremamente fina e termina em um único átomo (veja o diagrama abaixo). À medida que a ponta se movimenta sobre a superfície em uma altura constante, o tunelamento flui e reflui, e, consequentemente, a corrente varia através do circuito. A imagem representa a corrente medida em cada varredura.

Ponta de um microscópio de tunelamento sobre uma superfície. Como a ponta está muito próxima da superfície para que outras moléculas interfiram, os equipamentos de MVT podem ser usados em gases ou, até mesmo, em líquidos.

Uma variante é manter a corrente em um nível constante e variar a altura da agulha sobre a superfície, monitorando sua altura. A altura pode ser controlada usando-se uma substância *piezoelétrica* como suporte da agulha, uma substância que muda suas dimensões de acordo com a diferença de potencial elétrico nela aplicado. Assim, a medida da voltagem que deve ser aplicada ao suporte piezoelétrico para manter constante a corrente que passa através da ponta permite inferir a altura da ponta e registrar os resultados em um gráfico na tela de um computador.

Outra variante é a *microscopia de força atômica* (MFA), na qual uma ponta aguda ligada a um cantiléver fino e flexível varre a superfície. O átomo que está na ponta experimenta uma força que o puxa para a superfície ou o empurra para longe dos átomos da superfície. Os desvios do feixe seguem a forma da superfície e são monitorados usando-se a luz de um *laser*. Uma vantagem da MFA é que ela pode reproduzir a imagem de superfícies biológicas que não conduzem correntes elétricas. Assim, por exemplo, a MFA pode ser usada para estudar as formas dos cromossomos humanos e como carcinógenos (que provocam câncer) promovem o desenvolvimento de tumores ao interferir na reprodução da molécula de DNA. Uma imagem MFA do cromossomo X humano está na terceira figura.

Esta imagem MFA mostra o cromossomo X que determina o gênero de uma pessoa. Ele inclui cerca de 5% do DNA de uma pessoa. As mulheres têm dois cromossomos X e os homens têm um cromossomo X e um cromossomo Y. Como a MFA não exige a modificação química da substância em estudo, ela pode mostrar detalhes importantes da estrutura do cromossomo.

As imagens aqui apresentadas são geradas por computadores. Elas não são fotografias, no sentido comum do termo. No entanto, abriram nossos olhos para a aparência das superfícies de maneira extraordinária.

O Prêmio Nobel de Física de 1986 foi dado aos alemães Ernst Ruska e Gerd Binning e ao suíço Heinrich Rohrer por sua invenção do microscópio de varredura por tunelamento.

TABELA 5.4 Características típicas de sólidos

Classe	Exemplos	Características
metálico	Elementos dos blocos s e d	maleável, dúctil, lustroso, condutores térmicos e elétricos
iônico	NaCl, KNO_3, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	duros, rígidos, quebradiços, pontos de fusão e ebulição altos, os solúveis em água dão soluções condutoras
reticular	B, C, P preto, BN, SiO_2	duro, rígido, quebradiço, pontos de fusão muito altos, insolúveis em água
molecular	$BeCl_2$, S_8, P_4, I_2, gelo, glicose, naftaleno	pontos de fusão e ebulição relativamente baixos, quebradiços, quando puros

A Tabela 5.4 dá exemplos de cada tipo de sólido e suas características típicas. Os sólidos são formas densas da matéria porque seus átomos, íons e moléculas são empacotados. Os metais são, com frequência, mais densos do que outros tipos de sólidos porque seus átomos ficam muito próximos. A ligação metálica é relativamente forte. O resultado é que a maior parte dos metais tem pontos de fusão elevados e são usados como materiais resistentes de construção. Os sólidos iônicos têm pontos de fusão maiores do que os sólidos moleculares porque as forças interiônicas são mais fortes do que as forças intermoleculares. Os sólidos reticulares, como o diamante, têm pontos de fusão muito altos porque eles não fundem até que as ligações covalentes entre os átomos se quebrem.

Nesta parte do capítulo, começaremos com os sólidos moleculares e os distinguiremos dos sólidos reticulados. Veremos, a seguir, os sólidos metálicos, que, se formados por um único elemento, são conjuntos de átomos idênticos empacotados em camadas ordenadas. As estruturas dos sólidos iônicos baseiam-se no mesmo tipo de organização das camadas, porém elas são complicadas pela necessidade de levar em conta íons de cargas opostas e volumes diferentes.

> ***Os sólidos cristalinos têm um arranjo interno regular de átomos ou íons. Os sólidos amorfos, não. Os sólidos são classificados como moleculares, reticulares, metálicos ou iônicos.***

5.10 Sólidos moleculares

Os sólidos moleculares são moléculas mantidas juntas por forças intermoleculares e suas propriedades físicas dependem das energias dessas forças. Os sólidos moleculares amorfos podem ser macios como a graxa de parafina, que é uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa. Essas moléculas se juntam de forma desordenada e as forças entre elas são tão fracas que elas mudam facilmente de lugar. Muitos outros sólidos moleculares têm estrutura cristalina e forças intermoleculares fortes que os tornam rígidos e quebradiços. Por exemplo, as moléculas de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ficam juntas devido às ligações hidrogênio que ocorrem entre seus muitos grupos —OH. A ligação hidrogênio entre as moléculas de sacarose é tão forte que, antes de atingir o ponto de fusão (em 184°C), as moléculas começam a se decompor. A mistura parcialmente decomposta de produtos, chamada de caramelo, é usada para acrescentar sabor e cor aos alimentos. Alguns sólidos moleculares são muito resistentes. O "polietileno de densidade ultraelevada" é formado por cadeias longas de hidrocarbonetos, em um arranjo muito denso semelhante a cilindros em empacotamento compacto: o material resultante é tão duro e resistente que é usado para fazer vestimentas à prova de balas e juntas de reposição para uso ortopédico.

FIGURA 5.19 O gelo é formado por moléculas de água unidas por ligações hidrogênio, em uma estrutura relativamente aberta. Cada átomo de O é rodeado por quatro átomos de hidrogênio em um arranjo tetraédrico, dois dos quais interagindo por ligações σ e dois por ligações hidrogênio. Para mostrar a estrutura com mais clareza, somente os átomos de hidrogênio que estão na camada próxima foram adicionados.

FIGURA 5.20 Como resultado de sua estrutura aberta, o gelo é menos denso do que a água no estado líquido e flutua nela (à esquerda). O benzeno sólido é mais denso do que o benzeno líquido, e o benzeno congelado afunda no benzeno líquido (à direita).

FIGURA 5.21 Variação da densidade da água e do tetracloro-metano com a temperatura. Note que o gelo é menos compacto do que a água líquida no ponto de congelamento, e que a água tem sua densidade máxima em 4°C.

Como as moléculas têm formas muito variadas, elas se empilham de muitas maneiras diferentes. No gelo, por exemplo, cada átomo de O é cercado por quatro átomos de H em um arranjo tetraédrico. Dois desses átomos de H estão ligados ao átomo de O por ligações σ. Os outros dois pertencem às moléculas de H_2O vizinhas e estão em ligação hidrogênio com o átomo de O. Como resultado, a estrutura do gelo é uma rede aberta de moléculas de H_2O mantidas por ligações hidrogênio (Fig. 5.19). Algumas das ligações hidrogênio quebram-se quando o gelo derrete e, à medida que o arranjo ordenado entra em colapso, as moléculas se empacotam de maneira menos uniforme, porém mais compacta (Fig. 5.20). A abertura da rede do gelo em comparação com a estrutura do líquido explica por que ele tem densidade mais baixa do que a água líquida (0,92 e 1,00 g·cm^{-3}, respectivamente, em 0°C). O benzeno sólido e o dióxido de carbono sólido, por outro lado, têm densidades superiores às de seus líquidos (Fig. 5.21). Suas moléculas são mantidas no lugar por forças de London muito menos direcionais do que as ligações hidrogênio e, por isso, elas podem se empacotar melhor no sólido do que no líquido.

Os sólidos moleculares normalmente são menos duros do que os sólidos iônicos e fundem-se, em geral, em temperaturas mais baixas.

5.11 Sólidos reticulares

Enquanto os sólidos moleculares são formados por moléculas mantidas juntas por forças intermoleculares relativamente fracas, os átomos em sólidos reticulares são mantidos por ligações covalentes fortes, que formam uma rede que se estende por todo o cristal. Para desfazer um cristal de um sólido reticular, as ligações covalentes, que são muito mais fortes do que as forças intermoleculares, devem ser quebradas. Portanto, os sólidos reticulares são materiais rígidos muito duros, com pontos de ebulição e fusão elevados.

O diamante e a grafita são sólidos reticulares elementares. Essas duas formas de carbono são **alótropos**, isto é, são formadas pelo mesmo elemento e diferem na forma de ligação dos átomos. No diamante, os átomos de C estão ligados por covalência a quatro vizinhos por ligações σ híbridas sp^3 (Fig. 5.22). O esqueleto tetraédrico estende-se por todo o sólido, como a estrutura de aço de um prédio muito grande. Essa estrutura explica a dureza excepcional do sólido.

A grafita, o componente mais importante da "mina" dos lápis, é um sólido negro, lustroso e condutor elétrico, que vaporiza em 3 700°C. Ele é formado por folhas planas de átomos de carbono hibridados sp^2 ligados por covalência em hexágonos, lembrando as telas de arame de cercas de galinheiros (Fig. 5.23). Existem, também, ligações fracas entre as folhas.

Animação 5.22

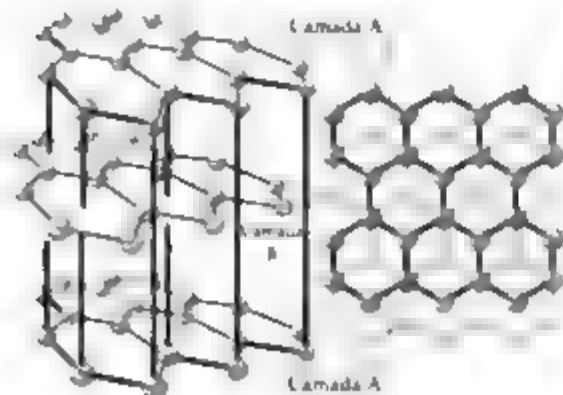
FIGURA 5.22 Estrutura do diamante. Cada esfera representa a localização do centro de um átomo de carbono. Cada átomo forma uma ligação covalente híbrida sp^3 com cada um de seus quatro vizinhos.

Animação 5.23

FIGURA 5.23 A grafita é formada por camadas de anéis hexagonais de átomos de carbono hibridados sp2. A grafita é escorregadia devido à facilidade com que suas camadas podem deslizar umas sobre as outras quando ela está impura e existem átomos entre seus planos.

FIGURA 5.29 Em um esquema alternativo ao da Fig. 5.27, as esferas da terceira camada podem ficar acima das depressões da segunda camada que estão acima das depressões da primeira camada, resultando em um arranjo de camadas ABCABC.

FIGURA 5.30 Um fragmento da estrutura formada como descrito na Fig. 5.29. Este fragmento mostra a origem dos nomes "empacotamento cúbico compacto" ou "cúbico de face centrada" para este arranjo. As camadas A, B e C podem ser vistas segundo as diagonais das faces do cubo e são indicadas pelas cores diferentes dos átomos.

Mesmo em uma estrutura de empacotamento compacto, as esferas rígidas não preenchem todo o espaço no cristal. Os espaços vazios entre os átomos são chamados de "buracos". Para avaliar a fração ocupada do espaço, é preciso calcular a fração do volume total ocupado pelas esferas.

FIGURA 5.31 Relação entre as dimensões de uma célula unitária cúbica de face centrada e o raio das esferas, r. As esferas estão em contato ao longo da diagonal da face.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular a fração do espaço ocupado em uma estrutura de empacotamento compacto, examinaremos uma estrutura ccp. Podemos usar o raio dos átomos para achar o volume do cubo e que fração deste volume é ocupada pelos átomos. Vejamos, primeiro, como o cubo é construído a partir dos átomos. Na Figura 5.31 podemos ver que os vértices dos cubos estão nos centros de oito átomos. Somente 1/8 de cada átomo está dentro do cubo, logo, os átomos dos vértices contribuem coletivamente com $8 \times 1/8 = 1$ átomo para o cubo. Existe metade de um átomo em cada uma das seis faces, logo, esses átomos contribuem com $6 \times 1/2 = 3$ átomos para o cubo, o que dá um total de quatro átomos dentro do cubo. O comprimento da diagonal da face do cubo mostrado na Fig. 5.31 é $4r$, em que r é o raio atômico. Cada um dos dois átomos do vértice contribui com r e o átomo do centro da face contribui com $2r$. Pelo teorema de Pitágoras, sabemos que o comprimento da aresta da face, a, está relacionado à diagonal por $a^2 + a^2 = (4r)^2$, ou $2a^2 = 16r^2$, logo, $a = 8^{1/2}r$. O volume do cubo é, então, $a^3 = 8^{3/2}r^3$. Como o volume de cada átomo é $\frac{4}{3}\pi r^3$, o volume total dos átomos dentro do cubo é $4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{16}{3}\pi r^3$. A razão entre este volume ocupado e o volume total do cubo é, portanto:

$$\frac{\text{Volume total das esferas}}{\text{Volume total do cubo}} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0{,}74$$

O teorema de Pitágoras estabelece que o quadrado da hipotenusa de um triângulo retângulo é igual à soma dos quadrados dos catetos. Em outras palavras, se a hipotenusa é c e os catetos são a e b, então $a^2 + b^2 = c^2$.

Mostramos que 74% do espaço do cristal é ocupado por esferas e que 26% corresponde ao espaço vazio. Como a estrutura hcp tem o mesmo número de coordenação, 12, sabemos que ela deve ter empacotamento igualmente denso e deve ter a mesma fração de espaço ocupado.

Os buracos das estruturas de empacotamento compacto podem ser preenchidos com átomos menores para formar ligas (as ligas são descritas com mais detalhes nas Seções 6.1-6.4). Se uma depressão entre três átomos for diretamente coberta por outro átomo, obtém-se um **buraco tetraédrico**, formado por quatro átomos nos vértices de um tetraedro regular (Fig. 5.32). Existem dois buracos tetraédricos por átomo em um retículo de empacotamento compacto. Quando uma depressão em uma camada coincide com uma depressão na camada adjacente, obtém-se um **buraco octaédrico**, formado por seis átomos nos vértices de um octaedro regular, como se vê na Figura 5.32. Existe um buraco octaédrico para cada átomo em um retículo. Note que, como os buracos são formados por duas camadas adjacentes, e como as camadas de empacotamento compacto vizinhas são idênticas em hcp e ccp, o número de buracos é o mesmo em ambas as estruturas.

FIGURA 5.32 Localização dos buracos (a) tetraédricos e (b) octaédricos. Note que, como os dois tipos de buraco são definidos por duas camadas compactas vizinhas, eles são igualmente abundantes nas estruturas hcp e ccp.

Um metal que adota uma estrutura compacta utilizará o empacotamento que tiver a menor energia, o que, por sua vez, depende de detalhes da estrutura eletrônica. Na verdade,

FIGURA 5.37 Os 14 retículos de Bravais. P significa primitiva; I, corpo centrado; F, faces centradas; C, com um ponto reticular em duas faces opostas; e R, romboédrico (um romboedro é um paralelepípedo oblíquo de lados iguais).

Teste 5.4A Quantos átomos existem em uma célula cúbica primitiva (veja a Fig. 5.35)?

[*Resposta:* 1]

Teste 5.4B Quantos átomos existem na estrutura formada por células unitárias iguais às mostradas em (13), que tem um átomo em cada vértice, dois em faces opostas e dois no centro da célula, em uma diagonal?

13

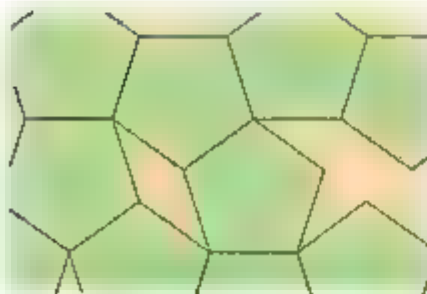



FIGURA 5.38 Uma superfície plana não pode ser coberta por pentágonos regulares sem deixar vazios. O mesmo é válido para os heptágonos regulares.

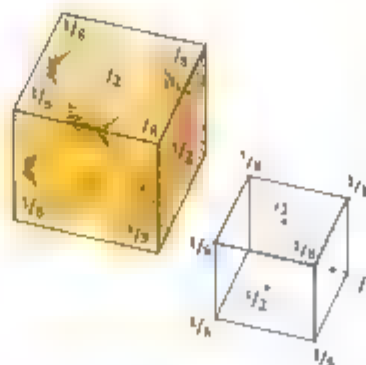



FIGURA 5.39 Cálculo do número de átomos na célula cúbica de faces centradas.

A melhor maneira de determinar o tipo de célula unitária adotada por um metal é a difração de raios X, que dá uma figura de difração característica para cada tipo de célula unitária (veja a Técnica Principal 3, que segue este capítulo). Um procedimento simples para medir a densidade do metal, entretanto, pode ser usado para distinguir entre estruturas de empacotamento compacto e outras estruturas. As densidades das células unitárias possíveis são calculadas e comparadas com os resultados experimentais para determinar qual estrutura explica a densidade observada. Como a densidade é uma propriedade intensiva (Seção A), o que significa que não depende do tamanho da amostra, ela é a mesma para a célula unitária e para o corpo do sólido. Os arranjos hexagonal e cúbico de empacotamento compacto não podem ser distinguidos dessa maneira, porque eles têm o mesmo número de coordenação e, portanto, as mesmas densidades (para o mesmo elemento).

EXEMPLO 5.3

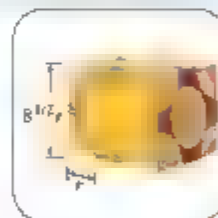
Dedução da estrutura de um metal a partir de sua densidade

A densidade do cobre é 8,93 g·cm^{-3} e o seu raio atômico é 128 pm. É mais provável que o metal seja (a) cúbico de empacotamento compacto ou (b) cúbico de corpo centrado?

PLANEJE Nós calculamos a densidade do metal imaginando inicialmente que a estrutura é ccp (fcc) e depois que ela é bcc. A estrutura que tiver a densidade mais próxima do valor experimental será, provavelmente, a estrutura real. A massa de cada átomo é igual à massa molar do elemento dividida pela constante de Avogadro. O volume de uma célula unitária cúbica é o cubo que tem o comprimento de um de seus lados. Esse comprimento é obtido a partir do raio do átomo do metal, do teorema de Pitágoras e da geometria da célula.

RESOLVA (a) Vimos na Seção 5.12 que o comprimento, a, do lado de uma célula unitária fcc composta por esferas de raio r é $a = 8^{1/2}r$. O volume da célula unitária é a^3 (Figura 5.40c). Como existem quatro átomos na célula, a massa, m, de uma célula unitária é quatro vezes a massa de um átomo (M/N_A). A densidade, d, é, portanto,

De $d = m/a^3$, $m = 4M/N_A$ e $a = 8^{1/2}r$,

$$d = \frac{4M/N_A}{(8^{1/2}r)^3} = \frac{4M}{8^{3/2}N_A r^3}$$

O raio de 128 pm corresponde a $1{,}28 \times 10^{-8}$ cm e a massa molar do cobre (obtida na Tabela Periódica do início do livro) é 63,55 g·mol^{-1}. A densidade predita é, portanto,

De $d = 4M/(8^{3/2}N_A r^3)$,

$$d = \frac{4 \times (63{,}55\ \text{g·mol}^{-1})}{8^{3/2} \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}28 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3} = 8{,}90\ \text{g·cm}^{-3}$$

(b) Para calcular a densidade de uma célula unitária bcc, assumimos que o comprimento da diagonal da face de uma célula é f, e que o comprimento da diagonal do corpo da célula

(a) Cúbica primitiva

(b) Cúbica de corpo centrado

(c) Cúbica de face centrada (ccp)

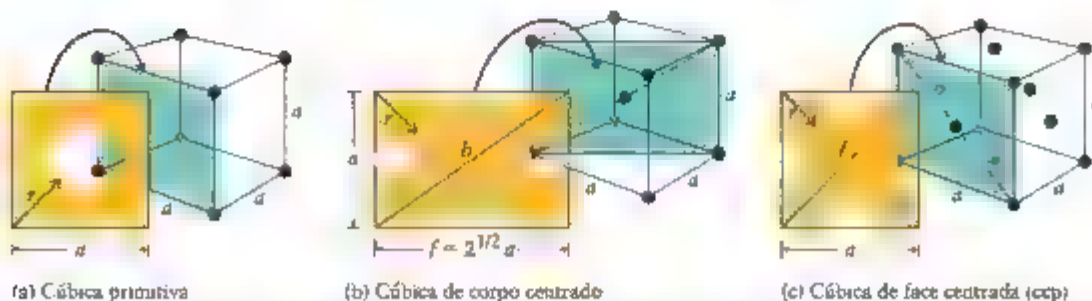



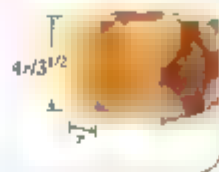
FIGURA 5.40 Geometrias de três células unitárias cúbicas, mostrando a relação entre as dimensões de cada célula e o raio de uma esfera, r, que representa o átomo ou íon. O lado de uma célula é a, a diagonal do corpo da célula é b, e a diagonal da face é f.

é b. Então, da Figura 5.40b e do teorema de Pitágoras, $a^2 + f^2 = b^2 = (4r)^2$. O teorema de Pitágoras nos diz também que $f^2 = 2a^2$, logo

$$a^2 + f^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

Segue-se que $3a^2 = (4r)^2$ e, portanto, $a = 4r/3^{1/2}$. Cada célula unitária contém uma esfera em cada um dos oito vértices e uma esfera no centro; $8 \times 1/8 + 1 = 2$ esferas; logo, a massa total de uma célula unitária cúbica de corpo centrado é $2M/N_A$. Portanto,

De $d = m/a^3$, $m = 2M/N_A$ e $a = 4r/3^{1/2}$,

$$d = \frac{2M/N_A}{(4r/3^{1/2})^3} = \frac{3^{3/2}M}{32N_Ar^3}$$

Quando inserimos os valores numéricos, temos

De $d = 3^{3/2}M/(32N_Ar^3)$,

$$d = \frac{3^{3/2} \times (63{,}55\ \text{g·mol}^{-1})}{32 \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}28 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3} = 8{,}17\ \text{g·cm}^{-3}$$

O valor para a estrutura de corpo centrado está mais longe de 8,93 g·cm^{-3}, o valor experimental, do que o obtido para a estrutura de empacotamento compacto, 8,90 g·cm^{-3}. Pode-se concluir, então, que o cobre tem uma estrutura de empacotamento compacto na temperatura normal.

Teste 5.5A O raio atômico da prata é 144 pm e sua densidade, 10,5 g·cm^{-3}. A estrutura é de empacotamento compacto ou cúbica de corpo centrado?

[*Resposta:* Cúbica de empacotamento compacto]

Teste 5.5B O raio atômico do ferro é 124 pm e sua densidade, 7,87 g·cm^{-3}. Essa densidade é consistente com a estrutura de empacotamento compacto ou com a estrutura cúbica de corpo centrado?

Todas as estruturas cristalinas são derivadas dos 14 retículos de Bravais. Os átomos de uma célula unitária são contados determinando-se a fração de cada átomo que está dentro da célula. O tipo de célula unitária adotado por um metal pode ser determinado pela medida da densidade do sólido.

5.14 Estruturas iônicas

Como vimos, os metais formados por elementos podem ser modelados por esferas de mesmo raio. Para modelar os sólidos iônicos, entretanto, é necessário empacotar esferas de raios diferentes e cargas opostas. O modelo do cloreto de sódio, por exemplo, é uma pilha de esferas de carga positiva e raio 102 pm, representando os íons Na^+, e de esferas de carga negativa e raio 181 pm, representando os íons Cl^-. Como o cristal é eletricamente neutro, cada célula unitária deve refletir a estequiometria do composto e ser, também, eletricamente neutra.

Um ponto de partida interessante é começar com uma das estruturas de empacotamento compacto que já analisamos. Como os ânions são normalmente maiores do que os cátions, a estrutura de um sólido iônico pode ser relacionada a uma estrutura de empacotamento compacto ligeiramente expandida de ânions, com os cátions, que são menores, ocupando alguns dos buracos aumentados do retículo expandido. Um buraco tetraédrico ligeiramente aumentado é relativamente pequeno e só pode acomodar cátions pequenos. Os buracos octaédricos são maiores e podem acomodar cátions maiores.

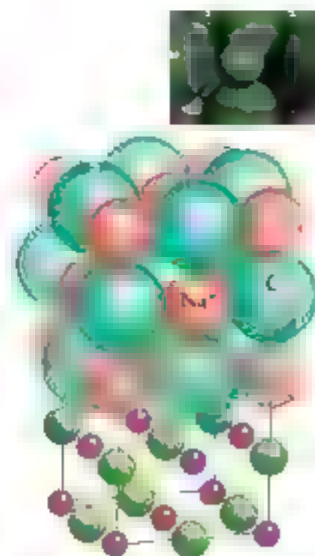
A estrutura de sal-gema é uma estrutura iônica comum, cujo nome deve-se à forma mineral do cloreto de sódio. Nela, os íons Na^+ ficam nos vértices e nos centros das faces de um cubo, formando um cubo de face centrada (Fig. 5.41). Esse arranjo é semelhante a um arranjo ccp expandido: a expansão mantém os ânions fora do contato uns com os

Animação 5.41

FIGURA 5.41 Arranjo dos íons na estrutura de sal-gema. Acima, está a célula unitária mostrando o empacotamento dos íons e, embaixo, a representação da mesma estrutura por esferas que identificam os centros dos íons.

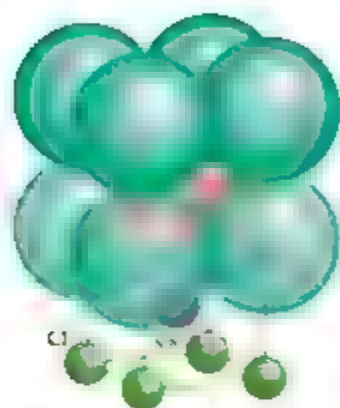



FIGURA 5.42 Bilhões de células unitárias são empilhadas para criar as faces lisas do cristal de cloreto de sódio, vistas nesta micrografia. A primeira expansão mostra algumas células unitárias de um lado do cristal. A segunda identifica os íons. A terceira (à direita, embaixo) mostra a coordenação de um ânion com os seis cátions vizinhos.

outros e reduz a repulsão, abrindo buracos suficientemente grandes para acomodar os íons Cl^-. Esses íons ocupam os buracos octaédricos entre os íons Na^+. Como existe um buraco octaédrico para cada cátion no arranjo de empacotamento compacto, todos os buracos octaédricos estão ocupados. Se analisarmos cuidadosamente a ilustração, poderemos ver que cada cátion está cercado por seis ânions e que cada ânion está cercado por seis cátions. O modelo se repete continuamente e cada íon é cercado por seis outros íons de carga oposta (Fig. 5.42). O cristal do cloreto de sódio é um arranjo tridimensional de um número muito grande desses pequenos cubos.

O "número de coordenação" de um sólido iônico é o número de íons de carga *oposta* que circundam imediatamente um determinado íon. Na estrutura de sal-gema, os números de coordenação dos cátions e ânions são ambos 6, e a estrutura, no geral, é descrita como tendo *coordenação (6,6)*. Nessa notação, o primeiro número é o número de coordenação do cátion e o segundo, o do ânion. A estrutura de sal-gema é encontrada em muitos outros minerais com íons de carga igual, como KBr, RbI, CaO e AgCl. Ele é muito comum sempre que os cátions e ânions têm raios muito diferentes, caso em que os cátions menores podem ocupar os buracos octaédricos de um arranjo de ânions cúbico de face centrada. A **razão radial**, ρ (rô), que é definida como

$$\text{Razão entre os raios} = \frac{\text{raio do menor íon}}{\text{raio do maior íon}} \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{r_{menor}}{r_{maior}} \qquad (8)^*$$

é uma indicação do tipo de estrutura a esperar. Embora existam muitas exceções, uma estrutura de sal-gema pode ser esperada quando a razão entre os raios dos íons está entre 0,4 e 0,7. Assim, por exemplo, o raio do íon Mg^{2+} é 72 pm e o do íon O^{2-} é 140 pm. Portanto, para MgO,

$$\rho = \frac{\overbrace{72\ \text{pm}}^{\text{raio do } Mg^{2+}}}{\underbrace{140\ \text{pm}}_{\text{raio de } O^{2-}}} = 0{,}514$$

FIGURA 5.43 Estrutura do cloreto de césio. Acima, a célula unitária; abaixo, a localização do centro dos íons.

Esta razão é coerente com a estrutura de sal-gema, que é, aliás, observada experimentalmente nos cristais de MgO.

Quando os raios dos cátions e dos ânions são semelhantes e $\rho > 0,7$, um número maior de ânions pode se ajustar em redor de cada cátion, o que reduz a energia potencial dos íons da estrutura. Os íons podem, então, adotar a **estrutura do cloreto de césio**, da qual o cloreto de césio, CsCl, é o modelo típico (Fig. 5.43). O raio do íon Cs^+ é 167 pm e o do íon Cl^- é 181 pm, o que dá a razão radial 0,923, isto é, os dois íons têm quase o mesmo tamanho. Nessa estrutura, os ânions formam um arranjo cúbico primitivo expandido, com um íon Cl^- nos oito vértices de cada célula unitária cúbica. Existe um grande buraco "cúbico" no centro da célula e o íon Cs^+ se encaixa nele. É equivalente considerar que cada íon Cl^- esteja no centro de uma célula unitária cúbica, com um íon Cs^+ nos oito vértices. Em outras palavras, pode-se imaginar o cristal como construído por dois retículos cúbicos primitivos que se interpenetram (Fig. 5.44). O número de coordenação de cada tipo de íon é 8 e a estrutura, como um todo, tem *coordenação (8,8)*. A estrutura do cloreto de césio é muito menos comum do que a estrutura de sal-gema, mas ela também é encontrada no CsBr, no CsI, no TlCl e no TlBr.

Quando a razão radial de um composto iônico é inferior a cerca de 0,4, correspondendo a cátions significativamente menores do que os ânions, os buracos tetraédricos podem ser preenchidos. Um exemplo desse tipo de estrutura é a **estrutura blenda de zinco** (também

Animação 5.44

FIGURA 5.44 A repetição das células unitárias do cloreto de césio recria o cristal inteiro. Esta vista é de um lado do cristal e mostra seis células unitárias.

chamada de *estrutura esfalerita*, denominada a partir de uma das formas do mineral ZnS (Fig. 5.45). Essa estrutura baseia-se em um retículo cúbico de empacotamento compacto expandido para os ânions, com os cátions ocupando metade dos buracos tetraédricos. Cada íon Zn^{2+} está cercado por quatro íons S^{2-} e cada íon S^{2-}, por quatro íons Zn^{2+}, portanto, a estrutura blenda de zinco tem *coordenação-(4,4)*.

FIGURA 5.45 Estrutura blenda de zinco (esfarelita). Os quatro íons zinco (em rosa) formam um tetraedro dentro da célula unitária cúbica composta de íons sulfeto (em amarelo). Os íons zinco ocupam metade dos buracos tetraédricos entre os íons sulfeto. Cada íon zinco está rodeado por quatro íons sulfeto e cada íon sulfeto está rodeado por quatro íons zinco.

Teste 5.6A Prediga (a) a provável estrutura e (b) o tipo de coordenação do cloreto de amônio sólido. Suponha que o íon amônio pode ser considerado uma esfera de raio 151 pm.

[*Resposta:* (a) estrutura do cloreto de césio; (b) coordenação-(8,8)]

Teste 5.6B Prediga (a) a provável estrutura e (b) o tipo de coordenação do sulfeto de cálcio sólido.

Ao discutir as estruturas de sólidos iônicos, geralmente tratamos os íons como esferas, com os raios apropriados, que são empilhadas no arranjo de menor energia total. Entretanto, o arranjo simples de esferas empacotadas pode colapsar se a ligação não for puramente iônica. Nos casos em que a ligação tem caráter covalente apreciável, os íons ficarão em posições específicas, um em volta do outro. Um exemplo é o arseneto de níquel, NiAs. Nesse sólido, os cátions Ni^{3+}, que são pequenos, polarizam os íons As^{3-}, que são grandes, e as ligações têm algum caráter covalente. O empacotamento dos íons é bem diferente do modelo de empacotamento de esferas puramente iônico (Fig. 5.46). Conhecida a estrutura de um composto iônico, sua densidade pode ser estimada de modo semelhante ao usado para metais.

FIGURA 5.46 Estrutura do arseneto de níquel. Estruturas atípicas, como esta, são frequentemente encontradas quando o caráter covalente da ligação é importante e os íons têm de ocupar posições específicas, uns em relação aos outros, para maximizar as ligações.

EXEMPLO 5.4

Estimar a densidade de um sólido iônico

Estime a densidade do cloreto de césio a partir de sua estrutura cristalina.

Antecipe As densidades dos compostos iônicos são, em geral, da ordem de alguns gramas por centímetro cúbico.

PLANEJE Como acontece com os metais, a densidade do corpo do sólido é a mesma da célula unitária. O volume da célula unitária do cloreto de césio é o cubo de um de seus lados, que pode ser obtido pelo teorema de Pitágoras. A massa da célula unitária é obtida pela contagem do número total de íons de cada tipo e suas massas (a massa molar dividida pela constante de Avogadro). A densidade é obtida dividindo a massa pelo volume. Suponha que os cátions e ânions toquem as diagonais (como no cloreto de césio) ou as arestas (como o sal-gema).

RESOLVA

O raio do íon Cs^+ é 170 pm e o do íon Cl^- é 181 pm. Portanto, o comprimento da diagonal da célula unitária é, de $r(Cs^+) + 2r(Cl^-) + r(Cs^+)$,

$$b = 170 + 2(181) + 170 \text{ pm} = 702 \text{ pm (Fig. 5.43)}$$

o que corresponde a $7{,}02 \times 10^{-8}$ cm.

O comprimento da aresta, a, está relacionado a b por $a = (b/3^{1/2})$ (lembre-se do Exemplo 5.3).

O volume da célula unitária é, portanto, $a^3 = (b/3^{1/2})^3$.

Cada célula unitária de corpo centrado contém um íon Cs^+ (de massa molar 132,91 $g \cdot mol^{-1}$) e um íon Cl^- (de massa molar 35,45 $g \cdot mol^{-1}$). A massa total é a soma dessas duas massas dividida pela constante de Avogadro, N_A.

De $d = M/N_A(b/3^{1/2})^3$,

$$d = \frac{(132{,}91 + 35{,}45)\ g \cdot mol^{-1}}{(6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}) \times (7{,}02 \times 10^{-8}\ cm/3^{1/2})^3} = 4{,}20\ g \cdot cm^{-3}$$

Continua →

chamada de ***estrutura esfalerita***, denominada a partir de uma das formas do mineral ZnS (Fig. 5.45). Essa estrutura baseia-se em um retículo cúbico de empacotamento compacto expandido para os ânions, com os cátions ocupando metade dos buracos tetraédricos. Cada íon Zn^{2+} está cercado por quatro íons S^{2-} e cada íon S^{2-}, por quatro íons Zn^{2+}, portanto, a estrutura blenda de zinco tem *coordenação-(4,4)*.

FIGURA 5.45 Estrutura blenda de zinco (esfarelita). Os quatro íons zinco (em rosa) formam um tetraedro dentro da célula unitária cúbica composta de íons sulfeto (em amarelo). Os íons zinco ocupam metade dos buracos tetraédricos entre os íons sulfeto. Cada íon zinco está rodeado por quatro íons sulfeto e cada íon sulfeto está rodeado por quatro íons zinco.

Teste 5.6A Prediga (a) a provável estrutura e (b) o tipo de coordenação do cloreto de amônio sólido. Suponha que o íon amônio pode ser considerado uma esfera de raio 151 pm.

[*Resposta:* (a) estrutura do cloreto de césio; (b) coordenação-(8,8)]

Teste 5.6B Prediga (a) a provável estrutura e (b) o tipo de coordenação do sulfeto de cálcio sólido.

Ao discutir as estruturas de sólidos iônicos, geralmente tratamos os íons como esferas, com os raios apropriados, que são empilhadas no arranjo de menor energia total. Entretanto, o arranjo simples de esferas empacotadas pode colapsar se a ligação não for puramente iônica. Nos casos em que a ligação tem caráter covalente apreciável, os íons ficarão em posições específicas, um em volta do outro. Um exemplo é o arseneto de níquel, NiAs. Nesse sólido, os cátions Ni^{3+}, que são pequenos, polarizam os íons As^{3-}, que são grandes, e as ligações têm algum caráter covalente. O empacotamento dos íons é bem diferente do modelo de empacotamento de esferas puramente iônico (Fig. 5.46). Conhecida a estrutura de um composto iônico, sua densidade pode ser estimada de modo semelhante ao usado para metais.

FIGURA 5.46 Estrutura do arseneto de níquel. Estruturas atípicas, como esta, são frequentemente encontradas quando o caráter covalente da ligação é importante e os íons têm de ocupar posições específicas, uns em relação aos outros, para maximizar as ligações.

EXEMPLO 5.4

Estimar a densidade de um sólido iônico

Estime a densidade do cloreto de césio a partir de sua estrutura cristalina.

Antecipe As densidades dos compostos iônicos são, em geral, da ordem de alguns gramas por centímetro cúbico.

PLANEJE Como acontece com os metais, a densidade do corpo do sólido é a mesma da célula unitária. O volume da célula unitária do cloreto de césio é o cubo de um de seus lados, que pode ser obtido pelo teorema de Pitágoras. A massa da célula unitária é obtida pela contagem do número total de íons de cada tipo e suas massas (a massa molar dividida pela constante de Avogadro). A densidade é obtida dividindo a massa pelo volume. Suponha que os cátions e ânions toquem as diagonais (como no cloreto de césio) ou as arestas (como o sal-gema).

RESOLVA

O raio do íon Cs^+ é 170 pm e o do íon Cl^- é 181 pm. Portanto, o comprimento da diagonal da célula unitária é, de $r(Cs^+) + 2r(Cl^-) + r(Cs^+)$,

$$b = 170 + 2(181) + 170 \text{ pm} = 702 \text{ pm (Fig. 5.43)}$$

o que corresponde a $7{,}02 \times 10^{-8}$ cm.

O comprimento da aresta, a, está relacionado a b por $a = (b/3^{1/2})$ (lembre-se do Exemplo 5.3).

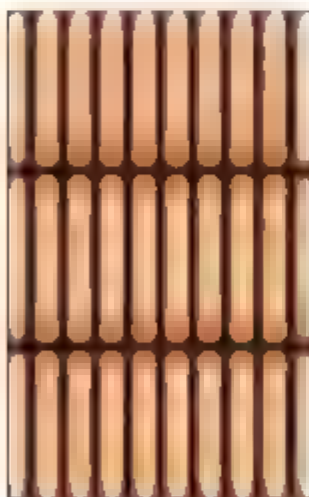
O volume da célula unitária é, portanto, $a^3 = (b/3^{1/2})^3$.

Cada célula unitária de corpo centrado contém um íon Cs^+ (de massa molar 132,91 $g \cdot mol^{-1}$) e um íon Cl^- (de massa molar 35,45 $g \cdot mol^{-1}$). A massa total é a soma dessas duas massas dividida pela constante de Avogadro, N_A.

De $d = M/N_A(b/3^{1/2})^3$,

$$d = \frac{(132{,}91 + 35{,}45)\ g \cdot mol^{-1}}{(6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}) \times (7{,}02 \times 10^{-8}\ cm/3^{1/2})^3} = 4{,}20\ g \cdot cm^{-3}$$

Continua →

FIGURA 5.47 Representação da fase nemática de um cristal-líquido. As moléculas longas ficam paralelas umas às outras, mas deslocadas segundo o eixo longo. Nesta, e nas próximas duas ilustrações, não tentamos incluir a desordem térmica que atrapalha, até certo ponto, a regularidade dos arranjos.

Avalie O valor calculado está dentro da faixa esperada, mas o valor experimental é 3,99 g·cm^{-3}. A discrepância é provavelmente devido aos valores adotados para os raios atômicos e a que os átomos se comportem como esferas rígidas.

Teste 5.7A Estime a densidade do cloreto de sódio a partir de sua estrutura cristalina.

[***Resposta:*** 2,14 g·cm^{-3}]

Teste 5.7B Estime a densidade do iodeto de césio a partir de sua estrutura cristalina.

Os íons se empacotam na estrutura cristalina regular que corresponde à energia mais baixa. A estrutura adotada depende da razão entre os raios do cátion e do ânion. O caráter covalente de uma ligação iônica restringe as direções das ligações.

IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Alguns metais não se enquadram facilmente nas categorias sólido, líquido e gás. Outros violam, aparentemente, os princípios químicos que vimos até aqui no capítulo. Esses materiais não são raros e são importantes em nossa vida diária. Nas próximas seções, você verá como um líquido pode ter algumas das propriedades dos cristais e como algumas substâncias iônicas são líquidas na temperatura normal e como essas propriedades fora do comum fazem com que esses materiais cumpram um papel importante na tecnologia moderna.

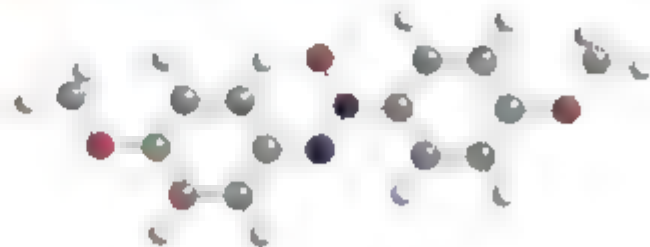
5.15 Cristais-líquidos

Um tipo de material que transformou os mostradores eletrônicos não é nem um sólido nem um líquido, e sim algo intermediário entre esses dois estados da matéria. Os **cristais-líquidos** são substâncias que escoam como líquidos viscosos, mas suas moléculas ficam em um arranjo moderadamente ordenado, semelhante ao de um cristal. Eles são exemplos de uma **mesofase**, isto é, um estado intermediário da matéria com a fluidez de um líquido e um pouco da ordem molecular de um sólido. Os cristais-líquidos são muito usados na indústria eletrônica, porque respondem bem a mudanças de temperatura e de campo elétrico.

Uma molécula de cristal-líquido típica, como o *p*-azóxi-anisol, é longa e tem forma de bastão (14). A forma de bastão faz com que as moléculas se empilhem juntas, como espaguete seco, não cozido: elas ficam paralelas, mas têm liberdade para escorregar umas sobre as outras ao longo do eixo principal. Devido a essa ordem, os cristais líquidos são anisotrópicos. Os **materiais anisotrópicos** têm propriedades que dependem da direção da medida. A viscosidade dos cristais-líquidos é menor na direção paralela às moléculas: é mais fácil para as moléculas em forma de bastão comprido escorregarem ao longo dos eixos principais do que moverem-se nas direções perpendiculares. Os **materiais isotrópicos** têm propriedades que não dependem da direção da medida. Os líquidos comuns são isotrópicos: suas viscosidades são iguais em todas as direções.

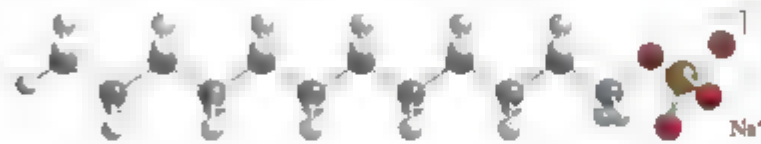
FIGURA 5.48 Fase esmética de um cristal-líquido. As moléculas ficam paralelas umas às outras e também formam camadas.

14 *p*-Azóxi-anisol

Nemático vem da palavra grega para "fio"; *esmético* vem da palavra grega para "sabão"; e *colestérico* vem da mesma raiz que a palavra *colesterol*, que vem do termo grego para "bile sólida".

As três classes de cristais-líquidos diferem no arranjo das moléculas. Na **fase nemática**, as moléculas ficam juntas, todas na mesma direção, porém atrasadas umas em relação às outras, como carros em uma estrada de várias faixas muito movimentada (Fig. 5.47). Na **fase esmética**, as moléculas se alinham como soldados em um desfile e formam camadas (Fig. 5.48). As membranas celulares são formadas principalmente de cristais-líquidos esméticos. Na **fase colestérica**, as moléculas formam camadas ordenadas, porém as camadas

vizinhas têm as moléculas em ângulos diferentes, isto é, o cristal-líquido tem um arranjo helicoidal de moléculas (Fig. 5.49).

Os cristais líquidos também podem ser classificados pelo modo de preparação. Os **cristais líquidos termotrópicos** são fabricados pela fusão da fase sólida. A fase cristal-líquido, altamente viscosa, existe em um pequeno intervalo de temperatura entre os estados sólido e líquido. Os cristais-líquidos termotrópicos tornam-se líquidos isotrópicos ao serem aquecidos acima de uma temperatura característica, porque as moléculas adquirem energia suficiente para vencer as atrações que restringem seus movimentos. O *p*-azoxianisol é um cristal-líquido termotrópico. Os cristais líquidos termotrópicos são usados em relógios, telas de computador e termômetros. Os **cristais líquidos liotrópicos** são estruturas em camadas que resultam da ação de um solvente sobre um sólido ou um líquido. São exemplos as membranas celulares e as soluções de detergentes e lipídeos (gorduras) em água. Essas moléculas, como, por exemplo, o detergente laurilsulfato de sódio, têm longas cadeias apolares de hidrocarbonetos unidas a cabeças polares (15). Quando os lipídeos que formam as membranas celulares são misturados com água, eles formam folhas espontaneamente, nas quais as moléculas estão alinhadas em filas, formando uma camada dupla, com as cabeças polares voltadas para a parte externa de cada lado da folha. Essas camadas formam as membranas protetoras das células dos tecidos vivos (veja a Fig. 9.45).

FIGURA 5.49 Fase colestérica de um cristal-líquido. Nesta fase, folhas de moléculas paralelas estão defasadas rotacionalmente e formam uma estrutura helicoidal.

15 Laurilsulfato de sódio

Os mostradores eletrônicos aproveitam o fato de que a orientação das moléculas nos cristais-líquidos muda na presença de um campo elétrico. Em um LCD (mostrador de cristais líquidos) de televisões ou de monitores de computador, as camadas de uma fase nemática são colocadas entre as superfícies de duas placas de vidro ou de plástico. O eixo longo das moléculas de cada camada muda da orientação governada por riscos de uma placa para outra, perpendicular, governada por riscos da segunda placa (Fig. 5.50). A luz da fonte é polarizada e, quando passa pelo cristal-líquido, seu plano de polarização também muda, o que permite sua passagem por um segundo polarizador. Quando, porém, uma diferença de potencial é aplicada nos eletrodos (que têm a forma dos caracteres que devem ser mostrados), perde-se a estrutura helicoidal do cristal-líquido, assim como a mudança da polarização da luz. O resultado é um ponto escuro na tela. Em uma tela LCD "super-helicoidal", a estrutura helicoidal do cristal-líquido em repouso tem mais de uma volta.

FIGURA 5.50 A estrutura de uma tela LCD iluminada por trás. O detalhe mostra como as moléculas de cristal-líquido passam de uma orientação a outra por influência dos entalhes das placas transparentes. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, a torção se perde.

Os cristais líquidos colestéricos também são interessantes, porque a estrutura helicoidal se desenrola ligeiramente quando a temperatura varia. Como a mudança da estrutura helicoidal afeta propriedades ópticas do cristal-líquido, como a cor, essas propriedades mudam com a temperatura. O efeito é utilizado nos termômetros de cristal-líquido.

Os cristais-líquidos têm um certo grau de ordem, característico dos cristais sólidos, mas podem escoar como líquidos. Eles são mesofases, intermediárias entre sólidos e líquidos, e suas propriedades podem ser modificadas por campos elétricos e por mudanças na temperatura.

5.16 Líquidos iônicos

Vimos que substâncias moleculares tendem a ter pontos de fusão baixos e que substâncias reticulares, iônicas e metálicas tendem a ter pontos de fusão elevados. Portanto, com algumas exceções, como o mercúrio, uma substância líquida na temperatura normal é, provavelmente, uma substância molecular. Os solventes líquidos são muito usados na indústria na extração de substâncias de produtos naturais e na síntese de compostos úteis. Como muitos desses solventes têm pressões de vapor elevadas e produzem vapores perigosos, procurou-se desenvolver líquidos de baixas pressões de vapor, capazes de dissolver compostos orgânicos.

16 Íon 1-butil-3-metil-imidazólio

Uma nova classe de solventes, chamados de **líquidos iônicos**, foi desenvolvida para responder a essa necessidade. Um líquido iônico típico tem um ânion relativamente pequeno, como BF_4^-, e um cátion orgânico relativamente grande, como o 1-butil-3-metil-imidazólio (**16**). Como o cátion tem uma região não polar grande e é, frequentemente, assimétrico, o composto não cristaliza facilmente e é líquido na temperatura normal. Ele é capaz, também, de dissolver compostos orgânicos não polares. Entretanto, as atrações entre os íons reduzem a pressão de vapor até valores semelhantes aos dos sólidos iônicos, reduzindo, assim, a poluição do ar. Como podem ser usados cátions e ânions muito diversos, os solventes podem ser desenhados para aplicações específicas. Assim, por exemplo, uma determinada formulação é capaz de dissolver a borracha de pneus usados e permitir sua reciclagem. Outros solventes podem ser usados para extrair materiais radioativos de águas subterrâneas.

Os líquidos iônicos são compostos nos quais um dos íons é orgânico e volumoso, o que impede a cristalização nas temperaturas comuns. A baixa pressão de vapor dos líquidos iônicos os torna solventes capazes de reduzir a poluição.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Predizer as energias relativas das interações íon-dipolo (Seção 5.2).

❑ 2 Explicar como surgem as forças de London e como elas variam com a polarizabilidade de um átomo e com o volume e a forma de uma molécula (Seção 5.4).

❑ 3 Predizer a ordem relativa dos pontos de fusão de duas substâncias a partir das energias das forças intermoleculares (Exemplos 5.1 e 5.2).

❑ 4 Identificar moléculas que podem participar de ligações hidrogênio (Teste 5.3).

❑ 5 Descrever a estrutura de um líquido e explicar como a viscosidade e a tensão superficial variam com a temperatura e a energia das forças intermoleculares (Seções 5.7 e 5.8).

❑ 6 Distinguir sólidos metálicos, sólidos iônicos, sólidos reticulares e sólidos moleculares pelas suas estruturas e propriedades (Seções 5.9 a 5.12).

❑ 7 Determinar a fração do volume ocupado em um dado retículo cristalino (Seção 5.12).

❑ 8 Dar o número de coordenação de um átomo ou íon em um dado retículo cristalino (Seção 5.12).

❑ 9 Determinar o número de átomos ou íons em uma dada célula unitária (Teste 5.4).

❑ 10 Deduzir a estrutura cristalina de um metal a partir de sua densidade (Exemplo 5.3).

❑ 11 Descrever a estrutura de sólidos e líquidos iônicos (Seções 5.14 e 5.16).

❑ 12 Predizer a natureza de um sólido iônico a partir da razão entre os raios dos íons (Seção 5.14).

❑ 13 Calcular a densidade de um sólido iônico (Exemplo 5.4).

❑ 14 Identificar os diferentes tipos de cristais-líquidos (Seção 5.15).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com [C] *exigem cálculo avançado.*

Forças intermoleculares

5.1 Identifique os tipos de forças intermoleculares que podem agir entre as moléculas das seguintes substâncias: (a) NH_2OH; (b) CBr_4; (c) H_2SeO_4; (d) SO_2.

5.2 Identifique os tipos de forças intermoleculares que podem agir entre as moléculas das seguintes substâncias: (a) NF_3; (b) PH_3; (c) HI; (d) HIO (O é o átomo central).

5.3 Para quais das seguintes moléculas as interações dipolo-dipolo são importantes:

5.4 Para quais das seguintes moléculas as interações dipolo-dipolo são importantes: (a) O_2; (b) O_3; (c) CO_2; (d) SO_2?

5.5 Identifique, apresentando suas razões, que substância em cada par tem, provavelmente, o ponto de fusão normal mais alto (as estruturas de Lewis podem ajudar nos argumentos): (a) HCl ou NaCl; (b) $C_2H_5OC_2H_5$ (dietil-éter) ou C_4H_9OH (butanol); (c) CHI_3 ou CHF_3; (d) C_2H_4 ou CH_3OH.

5.6 Identifique, apresentando suas razões, que substância em cada par tem, provavelmente, o ponto de ebulição normal mais alto: (a) H_2S ou H_2O; (b) NH_3 ou PH_3; (c) KBr ou CH_3Br; (d) CH_4 ou SiH_4.

5.7 Use a teoria VSEPR para predizer as formas de cada uma das seguintes moléculas. Identifique, em cada par, o composto de ponto de ebulição mais alto: (a) PBr_3 ou PF_3; (b) SO_2 ou CO_2; (c) BF_3 ou BCl_3.

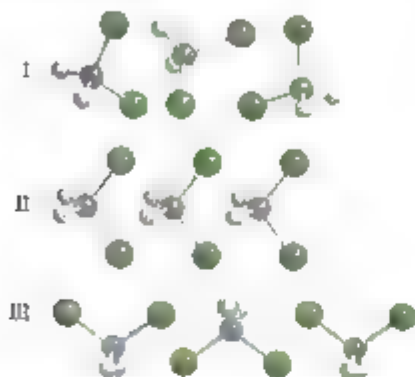
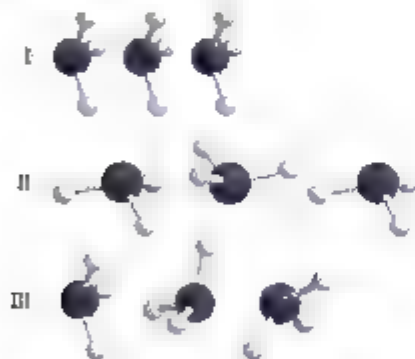
5.8 Use a teoria VSEPR para predizer as formas de cada uma das seguintes moléculas. Identifique, em cada par, o composto de ponto de ebulição mais alto: (a) BF_3 ou ClF_3; (b) SF_4 ou CF_4; (c) *cis*-CHCl=CHCl ou *trans*-CHCl=CHCl. (Veja as estruturas **5** e **6**.)

5.9 Coloque os seguintes tipos de interações iônicas e moleculares na ordem crescente de magnitude: (a) íon-dipolo; (b) dipolo induzido-dipolo induzido; (c) dipolo-dipolo na fase gás; (d) íon-íon; (e) dipolo-dipolo na fase sólido.

5.10 Indique qual substância, em cada par, está sujeita às forças intermoleculares mais fortes e explique seu raciocínio: (a) Ne, Ar; (b) NF_3, BF_3; (c) SiH_4, GeH_4; (d) NaF, HF.

5.11 Quais das seguintes moléculas provavelmente formam ligações hidrogênio: (a) PH_3; (b) HBr; (c) C_2H_4; (d) HNO_2?

5.12 Quais das seguintes moléculas provavelmente formam ligações hidrogênio: (a) CH_3OCH_3, (b) CH_3COOH; (c) CH_3CH_2OH, (d) CH_3CHO?

5.13 Identifique o arranjo (I, II ou III, todas as moléculas são CH_2Cl_2) que deve corresponder às atrações intermoleculares mais fortes e justifique sua escolha.

5.14 Identifique o arranjo (I, II ou III, todas as moléculas são NH_3) que deve corresponder às atrações intermoleculares mais fortes e justifique sua escolha.

5.15 Calcule a relação entre as energias potenciais das interações de uma molécula de água com um íon Al^{3+} e com um íon Be^{2+}. Tome o centro do dipolo como estando em $r_{íon}$ + 100. pm. Qual dos dois íons atrai mais fortemente a molécula de água?

5.16 Calcule a relação entre as energias potenciais das interações de uma molécula de água com um íon Ca^{2+} e com um íon In^{3+}. Tome o centro do dipolo como estando em $r_{íon}$ + 100. pm. Qual dos dois íons atrai mais fortemente a molécula de água?

5.17 Explique as seguintes observações em termos de tipo e intensidade das forças intermoleculares: (a) O ponto de fusão do xenônio é −112°C e o do argônio é −189°C. (b) A pressão de vapor do dietil-éter ($C_2H_5OC_2H_5$) é maior do que a da água. (c) O ponto de ebulição do pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, é 36,1°C, mas o do 2,2-dimetil-propano (também conhecido como neopentano), $C(CH_3)_4$, é 9,5°C.

5.18 Dois alunos devem estudar dois compostos puros. Eles observaram que o composto A ferve em 37°C e o composto B, em 126°C. Eles, porém, não têm mais tempo para outras análises. Examine as seguintes afirmações sobre os dois compostos. Em cada caso, indique se elas são justificadas pelos dados, estão erradas ou poderiam ser verdadeiras ou falsas. Justifique suas respostas. (a) O composto B tem a massa molecular maior. (b) O composto A é mais viscoso. (c) O composto B está sujeito a forças intermoleculares mais intensas. (d) O composto B tem tensão superficial maior.

5.19 Estivemos usando os termos "interações intermoleculares" e "forças intermoleculares", um pelo outro, sem distinção. Mas é importante reconhecer que existe uma diferença entre a força e a energia potencial da interação. Na mecânica clássica, a magnitude da força, F, relaciona-se à dependência da energia potencial, E_p, com a distância por $F = -dE_p/dr$. Como a força intermolecular depende da distância no caso de uma interação intermolecular típica que varia com $1/r^6$?

5.20 Você esperaria que a energia de interação, dada pela Eq. 4, entre duas moléculas polares em rotação dependa da temperatura? Se isso acontecer, a interação cresce ou diminui, quando a temperatura aumenta?

Estrutura dos líquidos

5.21 Prediga como cada uma das seguintes propriedades de um líquido varia quando a intensidade das forças intermoleculares aumenta. Explique seu raciocínio: (a) ponto de ebulição; (b) viscosidade; (c) tensão superficial.

5.22 Prediga como cada uma das seguintes propriedades de um líquido varia quando a temperatura aumenta. Explique seu raciocínio: (a) ponto de ebulição; (b) viscosidade; (c) tensão superficial.

5.23 Prediga que líquido, em cada um dos seguintes pares, tem a maior tensão superficial: (a) *cis*-dicloro-eteno ou *trans*-dicloro-eteno (veja as estruturas 5 e 6); (b) benzeno em 20°C ou benzeno em 60°C?

5.24 Prediga que substância, em cada um dos seguintes pares, tem a viscosidade maior na forma de líquido em 0°C: (a) etanol, CH_3CH_2OH, ou dimetil-éter, CH_3OCH_3; (b) butano, C_4H_{10}, ou propanona, CH_3COCH_3?

5.25 Coloque as seguintes moléculas na ordem de viscosidade crescente em 50°C: C_6H_5SH, C_6H_5OH, C_6H_6.

5.26 Coloque as seguintes moléculas na ordem de viscosidade crescente em 25°C: C_6H_6, CH_3CH_2OH, $CH_2OHCHOHCH_2OH$, CH_2OHCH_2OH, e H_2O. Explique sua escolha.

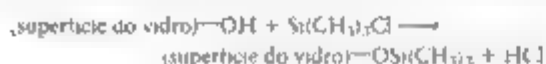
5.27 Os pontos de ebulição dados abaixo correspondem às substâncias da lista. Faça corresponder os pontos de ebulição e as substâncias, levando em conta as intensidades relativas das forças intermoleculares. p.b. (°C): −162, −88,5; 28; 36, 64,5, 78,3; 82,5; 140; 205, 290; substância: CH_4, $CH_3CHOHCH_3$, $C_6H_5CH_2OH$ (tem um anel benzeno), CH_3CH_3, $C_6H_{11}OH$ (cíclico), $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, CH_3OH, $HOCH_2CHOHCH_2OH$, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, CH_3CH_2OH. *Sugestão:* O ponto de ebulição de $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ é 28°C e o de CH_3OH é 64,5°C.

5.28 As tensões superficiais dadas abaixo (em milinewtons por metro, $mN \cdot m^{-1}$, em 20°C) são dos líquidos listados. Corresponda as tensões superficiais e as substâncias. Tensão superficial 18,43; 22,75, 27,80; 28,85, 72,75; composto: H_2O, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, C_6H_6, CH_3CH_2OH, CH_3COOH.

5.29 Examine a Fig. 5.9. (a) Explique a grande diferença de pontos de ebulição entre H_2O e os demais membros da série (H_2S a H_2Te). (b) Explique o aumento contínuo de pontos de ebulição na série CH_4 a SnH_4.

5.30 A superfície do vidro contém muitos grupos —OH ligados aos átomos de silício de SiO_2, o maior componente do vidro. Se o vidro

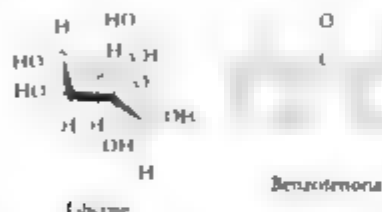
for tratado com $Si(CH_3)_3Cl$ (cloro-trimetil-silano), uma reação acontece, com eliminação de HCl e formação de uma ligação Si:

$$\text{(superfície do vidro)}\text{—OH} + Si(CH_3)_3Cl \longrightarrow \text{(superfície do vidro)}\text{—OSi}(CH_3)_3 + HCl$$

Como essa reação afetará a interação dos líquidos com a superfície do vidro?

5.31 A altura, h, de uma coluna de líquido em um tubo capilar pode ser estimada por $h = 2\gamma/gdr$, em que γ é a tensão superficial, d é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e r é o raio do tubo. Que líquido irá subir mais alto em um tubo de 0,15 mm de diâmetro, em 25°C, a água ou o etanol? A densidade da água é 0,997 $g \cdot cm^{-3}$ e a do etanol é 0,79 $g \cdot cm^{-3}$. Veja a Tabela 5.3.

5.32 A expressão dada no Exercício 5.31 para a altura da coluna capilar considera que o tubo é vertical. Como ficaria a expressão se o tubo fosse colocado em um ângulo θ (teta) em relação à vertical?

Classificação dos sólidos

5.33 A glicose, a benzofenona ($C_6H_5COC_6H_5$) e o metano são exemplos de compostos que formam sólidos moleculares. As estruturas da glicose e da benzofenona são

Glicose

Benzofenona

(a) Que tipos de forças mantêm essas moléculas no sólido molecular? (b) Coloque os sólidos na ordem crescente de ponto de fusão.

5.34 O cloro-metano (CH_3Cl), o metano e o ácido acético (CH_3COOH), formam sólidos moleculares. (a) Que tipos de forças mantêm essas moléculas no sólido molecular? (b) Coloque os sólidos na ordem crescente de ponto de fusão.

5.35 Classifique cada um dos seguintes sólidos como iônico, reticular, metálico ou molecular: (a) quartzo, SiO_2; (b) pedra calcárea, $CaCO_3$; (c) gelo seco, CO_2; (d) sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$; (e) polietileno, um polímero cujas moléculas são formadas por cadeias de milhares de unidades —CH_2CH_2— que se repetem.

5.36 Classifique cada um dos seguintes sólidos como iônico, reticular, metálico ou molecular: (a) pirita de ferro (ouro dos tolos), FeS_2; (b) octano (um dos compostos da gasolina); (c) nitreto de boro cúbico (um composto com estrutura semelhante à do diamante, com átomos de boro e nitrogênio que se alternam), BN; (d) sulfato de cálcio (gipsita), $CaSO_4$; (e) a superfície cromada de uma motocicleta.

5.37 Três substâncias diferentes foram testadas para classificação. A tabela a seguir mostra o resultado dos testes. Use a Tabela 5.4 para classificar as substâncias A, B e C como metálicas, iônicas, reticulares ou sólidos moleculares.

Substância	Aparência	Ponto de ebulição, °C	Condutividade elétrica	Solubilidade em água
A	dura, branca	800	somente quando dissolvida em água	solúvel
B	lustrosa, maleável	1500	alta	insolúvel
C	mole, amarela	113	nenhuma	insolúvel

5.38 Três substâncias diferentes foram testadas para classificação. A tabela abaixo mostra o resultado dos testes. Use a Tabela 5.4 para classificar as substâncias X, Y e Z como metálicas, iônicas, reticulares ou sólidos moleculares.

Substância	Aparência	Ponto de ebulição, °C	Condutividade elétrica	Solubilidade em água
X	quebradiça, branca	146	nenhuma	solúvel
Y	muito dura, incolor	1600	nenhuma	insolúvel
Z	dura, laranja	398	somente quando dissolvida em água	solúvel

Estrutura dos sólidos metálicos

5.39 O ferro cristaliza em uma estrutura bcc. O raio atômico do ferro é 124 pm. Determine (a) o número de átomos por célula unitária, (b) o número de coordenação do retículo, (c) o comprimento da aresta da célula unitária.

5.40 O metal polônio (cujo nome foi dado por Marie Curie em homenagem a seu país, a Polônia) cristaliza em uma estrutura cúbica primitiva, com um átomo em cada vértice da célula unitária. O raio atômico do polônio é 167 pm. Esquematize a célula unitária e determine (a) o número de átomos por célula unitária; (b) o número de coordenação de um átomo de polônio; (c) o comprimento da aresta da célula unitária.

5.41 Calcule a densidade de cada um dos seguintes metais a partir das informações dadas: (a) alumínio (estrutura fcc, raio atômico 143 pm); (b) potássio (estrutura bcc, raio atômico 227 pm).

5.42 Calcule a densidade de cada um dos seguintes metais a partir das informações dadas: (a) estrôncio (estrutura fcc, raio atômico 215 pm); európio (estrutura bcc, raio atômico 204 pm).

5.43 Calcule o raio atômico de cada um dos seguintes elementos a partir das informações dadas: (a) platina, um metal raro usado em joalheria e em catálise, estrutura fcc, densidade 21,450 $g \cdot cm^{-3}$; (b) tântalo, estrutura bcc, densidade 16,654 $g \cdot cm^{-3}$.

5.44 Calcule o raio atômico de cada um dos seguintes elementos a partir das informações dadas: (a) prata, estrutura fcc, densidade 10,500 $g \cdot cm^{-3}$; (b) crômio, estrutura bcc, densidade 7,190 $g \cdot cm^{-3}$.

5.45 A densidade do ródio é 12,42 $g \cdot cm^{-3}$ e seu raio atômico é 134 pm. O metal é de empacotamento compacto ou cúbico de corpo centrado?

5.46 A densidade do vanádio é 6,11 $g \cdot cm^{-3}$ e seu raio atômico é 132 pm. O metal é de empacotamento compacto ou cúbico de corpo centrado?

5.47 Uma forma de silício tem densidade 2,33 $g \cdot cm^{-3}$ e cristaliza em um retículo cúbico cuja aresta da célula unitária tem 543 pm de comprimento. (a) Qual é a massa de cada célula unitária? (b) Quantos átomos de silício uma célula unitária contém?

5.48 O criptônio cristaliza em uma célula unitária cúbica de face centrada cuja aresta tem 559 pm de comprimento. (a) Qual é a densidade do criptônio sólido? (b) Qual é o raio atômico de um átomo de criptônio? (c) Qual é o volume de um átomo de criptônio? (d) Qual é a percentagem de buracos em uma célula unitária, se cada átomo for tratado como uma esfera rígida?

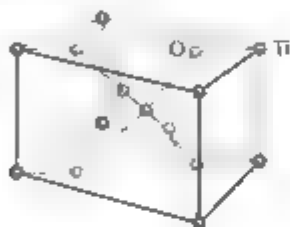
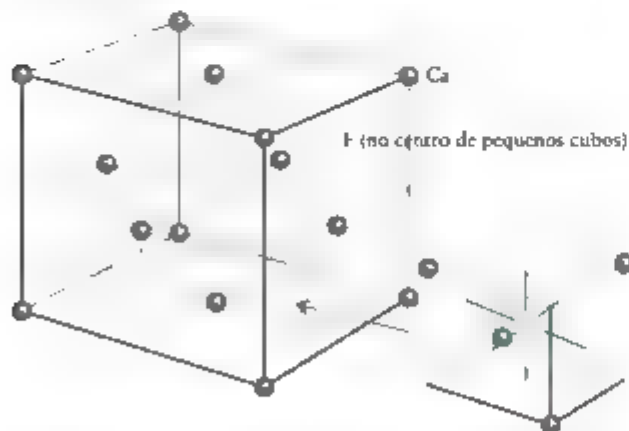
5.49 Que percentagem do volume é ocupada por cilindros de comprimento l e raio r em empacotamento compacto?

5.50 Calcule o raio da cavidade formada por três discos circulares de raio *r* que estão em um arranjo planar de empacotamento compacto. Compare sua resposta com resultados experimentais usando três discos compactos (CDs) e medindo o raio da cavidade que eles formam.

Sólidos não metálicos

5.51 O arseneto de índio cristaliza na estrutura de esfalerita (Fig. 5.45). (a) Quais são os números de coordenação dos íons índio e arseneto? (b) Qual é a fórmula do arseneto de índio?

5.52 O carbeto de urânio cristaliza na estrutura de sal-gema (Fig. 5.41). (a) Quais são os números de coordenação dos íons urânio e carbeto? (b) Qual é a fórmula do carbeto de urânio?

5.53 Calcule o número de cátions, ânions e fórmulas unitárias por célula unitária nos seguintes sólidos: (a) a célula unitária do cloreto de césio da Fig. 5.43; (b) a célula unitária do rutilo, TiO_2, mostrada na figura abaixo; (c) quais são os números de coordenação dos íons no rutilo?

5.54 Calcule o número de cátions, ânions e fórmulas unitárias por célula unitária nos seguintes sólidos: (a) a célula unitária de sal-gema da Fig. 5.41; (b) a célula unitária da fluorita (CaF_2), mostrada na figura abaixo; (c) quais são os números de coordenação dos íons na fluorita?

5.55 Um óxido de rênio cristaliza em uma célula unitária cúbica que tem um cátion de rênio em cada vértice e um íon óxido no centro de cada aresta do cristal. (a) Determine os números de coordenação dos dois íons. (b) Escreva a fórmula do óxido.

5.56 Quando um óxido de urânio cristaliza, os cátions de urânio formam um arranjo cúbico de empacotamento compacto expandido, com um íon óxido em cada buraco tetraédrico. (a) Determine os números de coordenação dos dois íons. (b) Escreva a fórmula do óxido.

5.57 Use a razão entre os raios para predizer o número de coordenação do cátion em (a) RbF; (b) MgO; (c) $NaBr$. (Veja a Fig. 1.48.)

5.58 Use a razão entre os raios para predizer o número de coordenação do cátion em (a) KBr; (b) $LiBr$; (c) BaO. (Veja a Fig. 1.48.)

5.59 Estime a densidade de cada um dos seguintes sólidos a partir dos raios atômicos dos íons dados na Fig. 1.48: (a) óxido de cálcio (estrutura de sal de rocha, Fig. 5.41); (b) brometo de césio (estrutura de cloreto de césio, Fig. 5.43).

5.60 Calcule a densidade dos seguintes sólidos: (a) óxido de magnésio (estrutura de sal-gema, Fig. 5.41), sabendo que a distância entre os centros dos íons Mg^{2+} e O^{2-} é 212 pm; (b) sulfeto de cálcio (estrutura de cloreto de césio, Fig. 5.43), sabendo que a distância entre os centros dos íons Ca^{2+} e S^{2-} é 284 pm.

5.61 A grafita forma camadas extensas de duas dimensões (veja a Fig. 5.23). (a) Desenhe a menor célula unitária retangular possível para uma camada de grafita. (b) Quantos átomos de carbono estão em sua célula unitária? (c) Qual é o número de coordenação do carbono em uma única camada de grafita?

5.62 O íon amônio pode ser representado por uma esfera de raio 151 pm. Use a razão entre os raios para predizer o tipo de estrutura reticular encontrada em (a) NH_4F; (b) NH_4I.

5.63 Se o comprimento da aresta de uma célula unitária fcc de RbI é 732,6 pm, qual seria o comprimento de uma aresta de um cristal único de RbI que contém 1,00 mol de RbI?

5.64 O comprimento da aresta de uma célula unitária fcc de NaCl é 562,8 pm. (a) Quantas células unitárias estão presentes em um cristal único de NaCl (sal de cozinha), que é um cubo de arestas de 1,00 mm de comprimento? (b) Que quantidade (em mols) de NaCl está presente neste cristal?

5.65 Por que moléculas longas de hidrocarbonetos que não têm ligações duplas, como o decano, $CH_3(CH_2)_8CH_3$, não formam cristais-líquidos?

5.66 Examine a estrutura do *p*-azóxi-anisol (14). (a) Use o modelo VSEPR para desenhar uma figura que represente a forma das moléculas e prediga os ângulos de ligação CNN. (b) Que aspectos da ligação dessa molécula dão a ela uma forma semelhante à de um bastão? (c) Use suas conclusões da parte (b) para desenhar outra molécula simples que contenha somente C, H, N e O, e tenha forma de bastão, que poderia formar materiais líquido-cristalinos.

5.67 Quando moléculas surfactantes de cadeia longa com uma "cabeça" polar e uma "cauda" apolar são colocadas na água, formam-se *micelas*, nas quais as caudas não polares se agregam e as cabeças polares apontam para fora, na direção do solvente. As *micelas inversas* são semelhantes, mas nelas os grupos apolares apontam para fora. Como as *micelas inversas* podem ser produzidas?

5.68 A molécula de *p*-azóxi-anisol (14) é um cristal-líquido no intervalo 117°C-137°C. Como essa molécula poderia ser modificada para abaixar seu ponto de fusão, de modo que ela se tornasse útil em aplicações de temperaturas mais baixas (próximas da temperatura normal, por exemplo)?

5.69 Dois solutos foram usados para estudar a difusão em líquidos, o metil-benzeno, que é uma molécula pequena de forma aproximadamente esférica, e um cristal-líquido de forma alongada como um bastão. No benzeno, os dois solutos movem-se e rodam em todas as direções da mesma maneira. Em um solvente que é cristal-líquido, o metil-benzeno novamente se move e roda em todas as direções da mesma maneira, porém o soluto cristal-líquido move-se muito mais rapidamente pelo eixo longo da molécula do que o faz na direção perpendicular a este eixo. Ele também roda mais rapidamente ao redor do eixo longo do que na direção perpendicular. Explique esse comportamento.

5.70 As estruturas moleculares de muitos cristais-líquidos comuns são alongadas como um bastão. Além disso, eles contêm grupos polares. Explique como estas características dos cristais-líquidos contribuem para sua natureza anisotrópica.

Exercícios integrados

5.71 Desenhe a estrutura de Lewis de (a) NI_3 e (b) BI_3, dê nome às formas moleculares e diga se eles podem participar de interações dipolo-dipolo.

5.72 Desenhe a estrutura de Lewis de (a) CF_4 e (b) SF_4, dê nome às formas moleculares e diga se eles podem participar de interações dipolo-dipolo.

5.73 (a) Calcule as áreas superficiais dos isômeros 2,2-dimetil-propano e pentano. Imagine que o 2,2-dimetil-propano é esférico, com raio 254 pm, e que o pentano é, aproximadamente, um prisma retangular de dimensões 295 pm × 692 pm × 766 pm. (b) Qual dos dois tem a maior área superficial? Qual dos dois, na sua opinião, tem o ponto de ebulição mais alto?

5.74 (a) Calcule a razão das energias potenciais da interação íon-íon de Li^+ e de K^+ com o mesmo ânion. (b) Repita o cálculo para a razão das energias potenciais da interação íon-dipolo dos íons Li^+ e K^+ com uma molécula de água. (c) O que esses números sugerem sobre a importância relativa da hidratação dos sais de lítio em comparação com a dos sais de potássio?

5.75 Todos os gases nobres, exceto o hélio, cristalizam com estruturas ccp em temperaturas muito baixas. Encontre uma equação que relacione o raio atômico e a densidade de um sólido ccp de uma dada massa molar e aplique-a equação para deduzir os raios atômicos dos gases nobres, dadas as seguintes densidades (em $g{\cdot}cm^{-3}$): Ne, 1,20; Ar, 1,40; Kr, 2,16; Xe, 2,83; Rn, 4,4 (estimada).

5.76 Todos os metais alcalinos cristalizam em estruturas bcc. (a) Encontre uma equação geral que relacione o raio do metal e a densidade de um sólido bcc de um elemento em termos de sua massa molar e use-a para deduzir os raios atômicos dos elementos, dadas as seguintes densidades (em $g{\cdot}cm^{-3}$): Li, 0,53; Na, 0,97; K, 0,86; Rb, 1,53; Cs, 1,87. (b) Encontre o fator de conversão de uma densidade bcc a uma densidade de empacotamento cúbico compacto do mesmo elemento (ccp). (c) Calcule qual seria a densidade dos metais alcalinos se eles fossem ccp. (d) Será que algum deles flutuaria na água?

5.77 Metais com estruturas bcc, como o tungstênio, não estão em empacotamento compacto. Portanto, suas densidades seriam maiores se eles mudassem para uma estrutura ccp (sob pressão, por exemplo). Qual seria a densidade do tungstênio se sua estrutura fosse ccp em vez de bcc? A densidade experimental é 19,3 $g{\cdot}cm^{-3}$.

5.78 Um óxido de nióbio tem uma célula unitária com íons óxido no meio de cada aresta e íons nióbio no centro de cada face. Qual é a fórmula empírica desse óxido?

5.79 Alguns óxidos de metais formam compostos *não estequiométricos*. Nesses compostos, a relação entre os números de átomos que fazem parte do composto não pode ser expressa em números inteiros pequenos. Na estrutura cristalina de um composto não estequiométrico, alguns dos pontos do retículo, que deveriam ser ocupados por átomos, estão vazios. Os metais de transição formam compostos não estequiométricos mais facilmente devido aos estados de oxidação diferentes que eles podem ter. Por exemplo, o óxido de titânio, com fórmula $TiO_{1,18}$ é conhecido. (a) Calcule o estado de oxidação médio do titânio nesse composto. (b) Se o composto tiver íons Ti^{2+} e Ti^{3+}, que fração de íons de titânio estará em cada estado de oxidação?

5.80 O dióxido de urânio, UO_2, pode ser oxidado a um composto não estequiométrico UO_{2+x}, em que $0 < x < 0,25$. Veja o Exercício 5.79 para uma descrição de compostos não estequiométricos. (a) Qual é o estado de oxidação médio do urânio em um composto de composição $UO_{2,17}$? (b) Se imaginarmos que o urânio existe unicamente nos estados de oxidação +4 ou +5, qual é a fração de íons de urânio em cada um desses estados?

5.81 Diga se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas: (a) Se existe um átomo no vértice de uma célula unitária, deve haver o mesmo tipo de átomo em todos os vértices da célula unitária. (b) Uma célula unitária deve ser definida de modo a que existam átomos nos vértices. (c) Se uma face da célula unitária tem um átomo no centro, então a face oposta também deve ter um átomo no centro. (d) Se uma face da célula unitária tem um átomo no centro, todas as faces da célula unitária devem ter átomos no centro.

5.82 Diga se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas: (a) Como o cloreto de césio tem íons cloreto nos vértices da célula unitária e um íon césio no centro da célula, ele é classificado como tendo uma célula unitária de corpo centrado. (b) A densidade da célula unitária deve ser a mesma do corpo do material. (c) Quando raios X passam através de um cristal simples do composto, o feixe de raios X sofre difração, porque interage com os elétrons dos átomos do cristal. (d) Os ângulos de uma célula unitária devem ser todos iguais a 90°.

5.83 Desenhe células unitárias para os arranjos bidimensionais mostrados aqui que geram, ao serem repetidas, o retículo bidimensional completo.

5.84 Desenhe células unitárias para os arranjos bidimensionais mostrados aqui que geram, ao serem repetidas, o retículo bidimensional completo.

5.85 O buckminsterfulereno é um alótropo do carbono no qual os átomos de carbono formam moléculas quase esféricas com 60 átomos cada uma (veja a Seção 15.12). No composto puro, as es-

feras se empacotam em um arranjo cúbico de face centrada. (a) O comprimento da aresta da célula cúbica de face centrada do buckminsterfullereno é 142 pm. Use esta informação para calcular o raio da esfera rígida que representa o buckminsterfullereno. (b) O composto K_3C_{60} é um supercondutor em temperaturas baixas. Neste composto, os íons K^+ ficam em buracos no retículo cúbico de face centrada do C_{60}. Considerando o raio do íon K^+ e supondo que o raio do íon C_{60}^{3-} é o mesmo da molécula C_{60}, prediga em que tipo de buraco os íons K^+ estão (tetraédrico, octaédrico ou ambos) e indique que percentagem dos buracos está ocupada.

5.86 Observou-se um ângulo de 12,1° na reflexão (ângulo relativo à superfície) de um cristal cúbico quando foram usados raios X de comprimento de onda 152 pm. (a) Qual é a separação das camadas que provoca essa reflexão? (b) Em que ângulo você detectaria a reflexão provocada por planos separados pelo dobro da separação das camadas? Utilize a Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que está logo depois desses exercícios.

5.87 O vidro é composto principalmente de sílica, SiO_2, com vários óxidos acrescentados para alterar suas propriedades. As mudanças são grandes e quantidades diferentes dos óxidos adicionados produzem vidros com aplicações muito diversas, decorrentes dessas propriedades. Freqüentemente, adiciona-se B_2O_3 para se obterem os chamados vidros de borossilicatos. Consulte fontes de referências e determine como as propriedades do vidro mudam à medida que aumenta a quantidade de B_2O_3.

5.88 Em uma solução em água, as moléculas ou íons de soluto precisam de um certo tempo para migrarem através da solução. A velocidade de migração estabelece um limite superior para a velocidade das reações, porque nenhuma reação pode ocorrer mais rapidamente do que a velocidade de fornecimento dos íons. Esse limite é conhecido como *velocidade controlada por difusão*. Sabe-se que a velocidade de difusão dos íons hidrogênio é cerca de três vezes maior do que a de outros íons em água. Por quê?

5.89 O ferro sofre corrosão na presença de oxigênio, formando a ferrugem que, para simplificar, consideramos ser óxido de ferro(III). Se um cubo de ferro de lado 1,5 cm reage com 15,5 L de oxigênio em 1,00 atm e 25°C, qual é a massa máxima de óxido de ferro(III) que pode se formar? O metal ferro tem estrutura bcc e o raio atômico do ferro é 124 pm. A reação ocorre em 298 K e 1,00 atm.

5.90 Os gases reais e os vapores sofrem interações intermoleculares. Lembre-se de que a equação de van der Waals é uma equação de estado dos gases reais, expressa em termos de dois parâmetros, *a* e *b*. (a) Para cada um dos seguintes pares de gases, marque a substância que tem o maior parâmetro *a* de van der Waals: (i) He e Ne; (ii) Ne e O_2; (iii) CO_2 e H_2; (iv) H_2CO e CH_4; (v) C_6H_6 e $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$. (b) Para cada um dos seguintes pares de gases, marque a substância que tem o maior parâmetro *b* de van der Waals: (i) F_2 e Br_2; (ii) Ne e F_2; (iii) CH_4 e CH CH_2CH_n; (iv) N. e Kr; (v) CO_2 e SO

5.91 Um mineral comum tem uma célula unitária cúbica, na qual os cátions do metal M ocupam os vértices e os centros das faces. Dentro da célula unitária existem ânions A, que ocupam todos os buracos tetraédricos criados pelos cátions. Qual é a fórmula química do composto M_xA_y?

5.92 Buracos intersticiais octaédricos e tetraédricos formam-se quando ocorrem vacâncias deixadas por ânions que se agregam em um arranjo ccp. (a) Que buracos podem acomodar os íons maiores? (b) Qual é a razão entre o tamanho do maior cátion de metal que pode ocupar um buraco octaédrico e o do maior que pode ocupar um buraco tetraédrico, mantendo a natureza de empacotamento compacto do retículo de ânions? (c) Se metade dos buracos tetraédricos for ocupada, qual será a fórmula química do composto M_xA_y, em que M representa os cátions e A os ânions?

5.93 A densidade do cloreto de césio é 3,988 g·cm⁻³. Calcule a percentagem do volume vazio em uma célula unitária de cloreto de césio. Trate os íons como esferas rígidas.

5.94 Use as informações dadas no Exercício 5.54 para calcular a percentagem do volume vazio em uma célula unitária de fluoreto de cálcio. Trate os íons como esferas rígidas. A densidade do CaF_2 é 3,180 $g \cdot cm^{-3}$.

5.95 (a) Se um elemento puro cristaliza com um retículo cúbico primitivo, que percentagem da célula unitária será buraco vazio? (b) Como isso se compara com a percentagem de buracos vazios da célula unitária fcc?

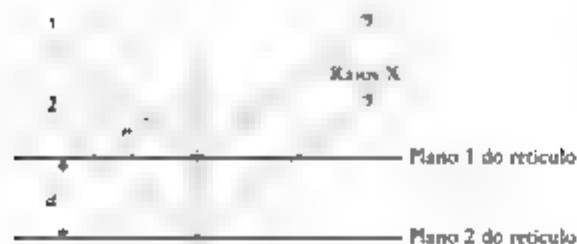
5.96 Muitos compostos iônicos se empacotam com os ânions formando um retículo de empacotamento compacto no qual os cátions do metal estão em buracos ou sítios intersticiais entre os ânions. Esses retículos, entretanto, não necessariamente estão tão compactados como o nome "empacotamento compacto" implica. O raio de um íon F^- é aproximadamente igual a 133 pm. Os comprimentos das arestas das células unitárias cúbicas de LiF, [illegible] sal de rocha, são 568 pm, 652 pm, 754 pm, 796 pm e 850 pm, respectivamente. Quais desses retículos, se algum, pode ser visto como estando baseado em arranjos de empacotamento compacto de íons F^-? Justifique suas conclusões.

5.97 Devido às fortes ligações hidrogênio, o fluoreto de hidrogênio no estado vapor existe na forma de cadeias curtas e anéis. Desenhe a estrutura de Lewis de uma cadeia $(HF)_3$ e indique os ângulos de ligação aproximados.

5.98 Suponha um elemento metálico que cristaliza em um retículo cúbico de empacotamento compacto. O comprimento da aresta da célula unitária é 408 pm. Se camadas de empacotamento compacto são depositadas em uma superfície plana (de metal) de 0,125 mm, quantas camadas de empacotamento compacto estão presentes?

5.99 "Bissulfatos de grafita" formam-se por aquecimento de grafita com uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico. Na reação, os planos da grafita são parcialmente oxidados. Há, aproximadamente, uma carga positiva para cada 24 átomos de carbono e os ânions HSO_4^- se distribuem entre os planos. (a) Que efeito essa oxidação pode ter sobre a condutividade elétrica? (b) Que efeito você esperaria que ela teria sobre o padrão de difração de raios X observado para o material?

5.100 Use a densidade do fluoreto de cálcio (CaF_2, encontrado na natureza na forma do mineral fluorita), que é igual a 3,180 $g \cdot cm^{-3}$, e a informação dada no Exercício 5.54 para calcular (a) o comprimento da aresta da célula unitária e (b) a separação Ca–F na fluorita. (c) Compare esse valor ao esperado a partir dos raios iônicos tabelados na Fig. 1.48.

5.101 O diagrama a seguir mostra dois planos de um retículo em que dois feixes paralelos de raios X sofrem difração. Se os dois feixes estão em fase, mostre que a equação de Bragg, $2d \text{ sen } \theta = n\lambda$, é verdadeira quando *n* é um número inteiro. Consulte a Técnica Principal 3, sobre a difração de raios X, que segue estes [illegible]

5.102 Raios X gerados usando-se um alvo de cobre têm um comprimento de onda de 154 pm. Se um feixe de raios X desse tipo incide em um cristal de NaBr, observa-se um feixe difratado quando os raios X incidentes estão em um ângulo de 7,42° em relação à superfície do cristal. Qual o espaçamento mínimo nos planos no cristal que dão origem a esses raios difratados? Consulte a Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.103 O comprimento da aresta da célula unitária do fluoreto de lítio é 401,8 pm. Qual é o menor ângulo com o qual um raio gerado usando um alvo de molibdênio (λ = 71,07 pm) deve atingir os planos que formam as faces das células unitárias a fim de ser difratado por esses planos? Consulte a Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.104 Será que os elétrons poderiam ser usados em estudos de moléculas por difração? A energia de um elétron acelerado por uma diferença de potencial igual a V (em volts) é eV. Que diferença de potencial é necessária para acelerar os elétrons inicialmente em repouso até que eles adquiram o comprimento de onda de 100 pm? *Sugestão:* Use a relação de de Broglie e o fato de que a aceleração de um elétron até uma energia eV corresponde a uma energia cinética de $\frac{1}{2}m_ev^2$. Consulte a Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.105 Será que os nêutrons poderiam ser usados em estudos de moléculas por difração? A energia cinética média dos nêutrons em um feixe na temperatura T é $\frac{1}{2}kT$, em que k é a constante de Boltzmann. Que temperatura é necessária para que os nêutrons atinjam o comprimento de onda de 100. pm? Consulte a Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.106 Calcule a energia potencial de Coulomb em um ponto situado à distância r de um dipolo formado pelas cargas Q e $-Q$, separadas pela distância l no arranjo do diagrama. Use o fato de que $l < r$ para expandir a expressão $1/(1 + x)$ em $1 - x + \ldots$ e identificar a magnitude do momento de dipolo $\mu = Ql$. Mostre que a energia potencial é proporcional a $1/r^2$ (como na Eq. 2).

Ligações com a química

5.107 O nitrato de etilamônio, $CH_3CH_2NH_3NO_3$, foi o primeiro líquido iônico a ser descoberto. Seu ponto de fusão de 12°C foi divulgado em 1914 e, desde então, tem sido usado como um solvente não poluente para reações orgânicas e para facilitar o enovelamento de proteínas.

(a) Desenhe a estrutura de Lewis dos íons do nitrato de etilamônio e indique a carga formal de cada átomo (no cátion, os átomos de carbono estão ligados ao átomo de N em uma cadeia: C—C—N).

(b) Sugira um esquema de hibridação para cada átomo de C e de N.

(c) O nitrato de amônio não pode ser usado em algumas reações porque pode oxidar alguns compostos. Que íon é, provavelmente, o agente oxidante, o cátion ou o ânion? Explique sua resposta.

(d) O nitrato de etilamônio pode ser preparado pela reação do gás etilamina e o ácido nítrico em água. Escreva a equação química da reação. De que tipo de reação se trata?

(e) 2,00 L de etilamina em 0,960 atm e 23,2°C foram borbulhados em 250,0 mL de 0,240 M de $HNO_3(aq)$ com produção de 4,10 g de nitrato de etilamônio. Qual é o rendimento teórico da reação e qual foi o rendimento percentual obtido?

(f) Sugira como as forças que mantêm os íons do nitrato de etilamônio juntos no estado sólido diferem das forças que agem em sais como cloreto de sódio ou brometo de sódio.

(g) Sais de baixo ponto de fusão em que o cátion é inorgânico e o ânion é orgânico já foram preparados. Explique a tendência dos pontos de fusão nas seguintes séries: acetato de sódio ($NaCH_3CO_2$), 324°C; propanoato de sódio ($NaCH_3CH_2CO_2$), 285°C; butanoato de sódio ($NaCH_3CH_2CH_2CO_2$), 76°C; e pentanoato de sódio ($NaCH_3CH_2CH_2CH_2CO_2$), 64°C.

TÉCNICA PRINCIPAL 3 Difração de raios X

Grande parte do nosso conhecimento sobre o interior dos sólidos vem da *difração de raios X*. Essa técnica importante é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimentos e ângulos de ligação. Além disso, quase todos os recentes avanços da biologia molecular tiveram origem no uso desta técnica na determinação das estruturas de biomoléculas, como as proteínas e os ácidos nucleicos.

A técnica

Quando duas ou mais ondas atravessam a mesma região do espaço, observa-se o fenômeno da *interferência* como o aumento ou a diminuição da amplitude total da onda (lembre-se da Fig. 1.20). A ***interferência construtiva***, isto é, o aumento da amplitude total da onda, ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de outra onda. Se as ondas são radiações eletromagnéticas, o aumento de amplitude corresponde a um aumento da intensidade da radiação. A ***interferência destrutiva***, isto é, a diminuição da amplitude total da onda, ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os vales de outra onda: isso provoca a redução da intensidade.

O fenômeno da *difração* é uma interferência entre ondas que surge quando existe um objeto em seu caminho. Uma das primeiras demonstrações de interferência foi o *experimento da fenda de Young*, no qual a luz passa através de duas fendas e produz um padrão em uma tela (veja a Fig. 1.19). Se tivéssemos somente o padrão e soubéssemos o comprimento de onda da luz e a distância entre a tela de detecção e a tela que contém as fendas, seria possível determinar o espaçamento entre as duas fendas. Um experimento de difração de raios X é uma versão muito elaborada do experimento de Young. As camadas regulares dos átomos de um cristal atuam como uma coleção tridimensional de fendas e dão lugar a um padrão de difração que varia à medida que o cristal gira e as "fendas" são colocadas em um novo arranjo. O trabalho do cristalógrafo de raios X é usar o padrão de difração para determinar o arranjo e os espaçamentos das "fendas" que o originam. Essa tarefa é muito complexa e é realizada sempre em computadores.

Por que raios X? A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos característicos do objeto que causa a difração. Portanto, para obter padrões de difração de camadas de átomos, é necessário usar radiação de comprimentos de onda comparável ao espaçamento das camadas. Como a separação entre as camadas de átomos em um cristal é da ordem de 100 pm, deve-se usar radiação eletromagnética de comprimentos de onda na região dos raios X.

Técnicas experimentais

Os raios X são gerados quando elétrons são acelerados até velocidades muito altas e o feixe atinge um alvo metálico. A técnica produz dois tipos de radiação. Um deles é produzido pelos próprios elétrons. Como cargas em aceleração e desaceleração emitem radiação eletromagnética, os elétrons geram radiação quando sofrem desaceleração violenta ao se chocarem com o metal. Essa radiação cobre um amplo intervalo de frequências, incluindo os raios X. Entretanto, para as versões atuais da difração de raios X, precisamos de um comprimento de onda bem definido. Esse tipo de radiação é gerado por um segundo mecanismo. Os elétrons rápidos acertam os elétrons que ocupam orbitais das camadas internas dos átomos e os expulsam. Essa colisão deixa uma vacância no átomo, que é, então, preenchida por outro elétron de outra camada, que salta para a vacância. A diferença de energia é emitida como um fóton. Como a diferença de energia é muito grande entre as camadas, o fóton tem energia muito alta, correspondente à região dos raios X. Quando o cobre é usado como alvo, por exemplo, a radiação X tem comprimento de onda de 154 pm.

FIGURA 1 Na técnica de difração de pó, a amostra espalhada sobre uma placa plana é exposta a um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência). O padrão de difração (na expansão) é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos.

Na ***técnica de difração de pó***, um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos (Fig. 1). O padrão obtido é característico da amostra de material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raios X por pó tira uma "impressão digital" da amostra. A técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação básica usada na análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a ***equação de Bragg***

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda$$

que relaciona os ângulos, θ (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda λ, com o espaçamento, d, das camadas de átomos da amostra.

Determinação do espaçamento das camadas de átomos de um cristal

Observou-se, em um experimento de difração de raios X em um cristal simples de cloreto de sódio, usando radiação de uma fonte de cobre ($\lambda = 154$ pm), interferência construtiva em $\theta = 11{,}2°$. Qual é o espaçamento das camadas de átomos responsáveis pela difração?

PLANEJE O espaçamento das camadas de átomos responsáveis pela interferência pode ser obtido pela equação de Bragg.

Continua

TÉCNICA PRINCIPAL 3 **Difração de raios X *(continuação)***

EXEMPLO TP 3.1 Continuação

RESOLVA

Rearranje a equação de Bragg para obter d em termos de θ:

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

Substitua os valores:

$$d = \frac{154 \text{ pm}}{2 \operatorname{sen} 11{,}2°} = 396 \text{ pm}$$

Teste TP3.1A Quando radiação X de uma fonte de molibdênio (λ = 71,0 pm) incidiu em um cristal, observou-se interferência construtiva em 7,23°. Qual é o espaçamento das camadas dos átomos responsáveis pela difração?

[*Resposta*: 282 pm]

Teste TP3.1B Quando radiação X de comprimento de onda de 152 pm incidiu em um cristal cúbico, observou-se interferência construtiva em 12,1°. Qual é o espaçamento das camadas dos átomos responsáveis pela difração?

O padrão de difração de raios X de um líquido lembra o da amostra em pó, mas as linhas são difusas. Esse padrão indica que as moléculas de um líquido têm um grau de ordem de curto alcance, mas que as distâncias entre as moléculas variam resultando em linhas difusas.

A técnica de *difração em cristal simples* é muito mais complexa e dá muito mais informações. A primeira tarefa é crescer um cristal simples perfeito da amostra. Apesar dessa tarefa ser geralmente fácil para sólidos inorgânicos comuns, ela é, frequentemente, uma das partes mais desafiadoras da determinação da estrutura de moléculas imensas, características de compostos biologicamente importantes, como as proteínas. É suficiente um cristal minúsculo, com cerca de 0,1 mm de lado, mas a tarefa de fazê-lo crescer pode ser muito desafiadora. Obtido o cristal, ele é colocado no centro de um *difratômetro de quatro círculos* (Fig. 2), um dispositivo para girar o cristal e o detector, de modo a permitir o registro do padrão da difração total sob o controle de um computador.

Os dados inicialmente obtidos são as intensidades dos raios X em todos os ângulos acessíveis ao difratômetro. A tarefa do computador é analisar essas medidas e convertê-las nas posições dos átomos. Esse processo de conversão é chamado de *síntese de Fourier* e envolve cálculos demorados, feitos em computador, que é parte integrante do difratômetro. O resultado é a descrição detalhada da posição de todos os átomos da molécula, dos comprimentos de ligação e dos ângulos de ligação. A descoberta mais espetacular desse tipo foi a elucidação do funcionamento do mensageiro genético, o DNA, em que os raios X deram a pista do funcionamento da própria vida. Mesmo neste estágio de seus estudos, você pode começar a ver o impacto causado pela visão de Watson e Crick da estrutura do DNA. A Figura 3 mostra as características do espectro de raios X obtido por Rosalind Franklin. Os dois braços cruzados do X disseram a Watson e Crick que a molécula devia ser uma hélice, e a partir das inclinações dos braços e dos pontos de difração ao longo deles foi possível deduzir o passo da hélice (a distância entre duas voltas em sequência) e o raio. Os dois arcos acima e abaixo da fotografia correspondem à difração em um ângulo grande e, portanto, a um espaçamento pequeno; isso eles puderam interpretar em termos do espaçamento das bases de nucleotídeos ao longo da hélice, com 10 bases por passo da hélice.

Exercícios relacionados 5.86, 5.99 e 5.101-5.105

Círculo 1
Círculo 2
Círculo 3
Círculo 4
Amostra
Feixe de raios X
Detector

FIGURA 2 Um difratômetro de quatro círculos permite obter-se informação muito detalhada sobre as figuras de difração de raios X de cristais simples. As figuras de difração são acompanhadas pela mudança de orientação em relação a cada um dos quatro eixos.

FIGURA 3 O espectro de difração de raios X que levou à elucidação da estrutura do DNA.

(a)

(b)

FIGURA 6.1 (a) Quando luz de uma determinada cor atinge a superfície de um metal, os elétrons da superfície oscilam de acordo. Este movimento de oscilação dá origem a uma onda eletromagnética que percebemos como a reflexão da fonte. (b) Cada um destes espelhos solares nos Sandia National Laboratories na Califórnia (EUA) está posicionado no melhor ângulo de reflexão da radiação solar que é dirigida a um coletor que usa a energia incidente para gerar eletricidade.

dades físicas. Por exemplo, os metais conduzem eletricidade porque os elétrons do "mar" podem responder a uma diferença de potencial aplicada e movem-se além dos cátions estacionários. Em contraste, os sólidos iônicos, moleculares e reticulares são, geralmente, isolantes elétricos ou semicondutores (veja a Seção 6.12) porque seus elétrons estão restritos aos átomos e moléculas. Exceções notáveis incluem os materiais iônicos que agem como supercondutores de temperatura elevada – que ainda não são muito bem compreendidos – e os polímeros orgânicos (compostos formados pela ligação em cadeia de um grande número de moléculas pequenas) que são condutores elétricos devido ao número grande de orbitais π conjugados (veja o Quadro 19.1).

O brilho característico dos metais é devido à mobilidade dos elétrons que formam o "mar". Uma onda de luz incidente é um campo magnético oscilante. Quando atinge a superfície do metal, o campo elétrico da radiação empurra os elétrons móveis para a frente e para trás. Os elétrons que oscilam irradiam luz, e vemos isso como o brilho – essencialmente uma reemissão da luz incidente (Fig. 6.1). Os elétrons oscilam de acordo com a luz incidente, logo geram luz da mesma freqüência. Em outras palavras, a luz vermelha refletida em uma superfície metálica é vermelha e a luz azul é refletida como luz azul. É por isso que a imagem em um espelho – uma camada fina de metal sobre vidro – mostra um retrato fiel do objeto refletido.

Teste 6.1A A cor rosa do cobre se deve à absorção de luz na região azul do espectro, em comprimentos de onda próximos de 470 nm. A que separação de energia (em joules) corresponde este comprimento de onda?

[*Resposta*: $4{,}2 \times 10^{-19}$ J]

Teste 6.1B A cor amarela do ouro se deve à absorção de luz na região violeta do espectro, em comprimentos de onda próximos de 420 nm. A que separação de energia (em joules) corresponde este comprimento de onda?

A mobilidade dos elétrons também explica a **maleabilidade** dos metais, a capacidade de adquirir diferentes formas sob pressão, e sua **ductilidade**, a capacidade de se transformar em fios. Como os cátions estão cercados por um "mar" de elétrons, as ligações metálicas têm muito pouco caráter direcional. Como resultado, o cátion pode se deslocar em relação a seus vizinhos sem muito esforço. Uma batida de martelo pode deslocar um grande número de cátions. O "mar" de elétrons imediatamente se ajusta, logo os átomos movem-se com relativa facilidade para suas novas posições (Fig. 6.2). Os metais são mais maleáveis do que outros sólidos: quando os átomos se movem de uma posição para outra, os elétrons os seguem. Os sólidos iônicos comumente se quebram: a interação entre os íons se perde quando um grupo deles se move quando sofre uma martelada (Seção 2.4).

As maleabilidades diferentes dos vários metais podem ser ligadas a suas estruturas cristalinas diferentes. A estrutura cristalina típica de um metal é formada por **planos de deslizamento**, isto é, planos de átomos que se deslocam ou escorregam uns em relação aos

(a) (b)

FIGURA 6.2 (a) Quando os cátions de um metal são deslocados por uma martelada, os elétrons móveis podem responder imediatamente e seguir os cátions até suas novas posições, o que torna o metal maleável. (b) Esta peça de chumbo foi achatada por um martelo; porém, os cristais cor de laranja do composto iônico óxido de chumbo(II) se quebraram.

Animação 6.2

outros sob pressão. Os planos de deslizamento de uma estrutura cúbica de empacotamento compacto (ccp) são os planos do empacotamento, e o exame cuidadoso da célula unitária mostra que existem oito conjuntos de planos de deslizamento em direções diferentes (Fig. 6.3). Em consequência, metais com estruturas ccp, como o cobre, são maleáveis: eles podem ser facilmente encurvados, achatados ou martelados até a forma desejada. Em contraste, uma estrutura hexagonal de empacotamento compacto tem só um conjunto de planos de deslizamento (paralelo às camadas empacotadas), e os metais que têm essa estrutura, como o zinco ou o cádmio, tendem a ser relativamente quebradiços.

> ***A mobilidade dos elétrons de valência de um metal explica sua condutividade elétrica, brilho, maleabilidade e ductilidade.***

6.2 Ligas

A Tabela 6.1 lista algumas ligas comuns. As propriedades das ligas dependem de sua composição, de sua estrutura cristalina, e do tamanho e textura dos grãos que as formam. Nas **ligas homogêneas**, átomos de elementos diferentes se distribuem uniformemente, ao acaso ou em arranjos regulares, como verdadeiros compostos. São exemplos o latão, o bronze e as ligas usadas em cunhagem. As **ligas heterogêneas** são misturas de fases cristalinas com composições diferentes. São exemplos a solda estanho-chumbo e o amálgama de mercúrio que era usado pelos dentistas. Ao contrário dos metais puros, que têm um ponto de fusão distinto, as ligas fundem e se solidificam, em geral, em uma faixa de temperaturas.

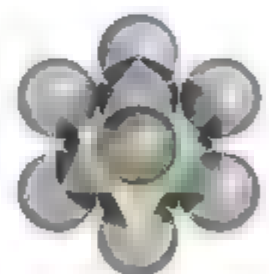
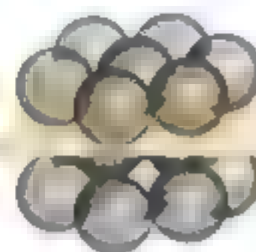
Como os raios dos metais dos elementos do bloco d são todos semelhantes, eles formam entre si um grande número de ligas, porque um tipo de átomo pode substituir o outro. Um exemplo é a liga de cobre e zinco usada em moedas de "cobre". Como os átomos de zinco têm quase o mesmo tamanho dos de cobre (seus raios são 133 pm e 128 pm, respectivamente) e têm estruturas eletrônicas semelhantes (pertencem a grupos vizinhos, a configuração eletrônica do Cu é $[Ar]3d^{10}4s^1$ e a do Zn é $[Ar]3d^{10}4s^2$), eles podem substituir

(a)

(b)

FIGURA 6.3 (a) Três das oito orientações dos planos de deslizamento encontrados em uma estrutura cristalina cúbica de empacotamento compacto; e (b) a única orientação do plano de deslizamento encontrada em uma estrutura cristalina hexagonal de empacotamento compacto. Seções do cristal nos lados opostos de um desses planos podem mover-se facilmente umas em relação às outras.

TABELA 6.1 Composição de ligas típicas

Liga	Composição em percentagem de massa
latão	até 40% de zinco em cobre
bronze	um outro metal que não zinco ou níquel em cobre (bronze para fundição: 10% de Sn e 5% de Pb)
cuproníquel	níquel em cobre (cuproníquel de cunhagem: 25% de Ni)
peltre	6% de antimônio e 1,5% de cobre em estanho
solda	estanho e chumbo
aço inoxidável*	acima de 12% de crômio em ferro

*Para informações mais detalhadas sobre aços, veja as Tabelas 6.2 e 16.2

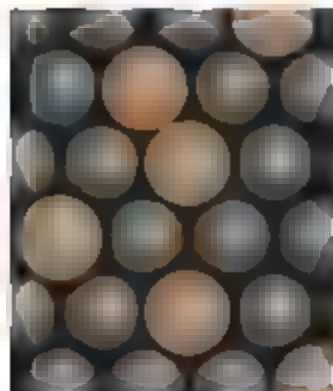



FIGURA 6.4 Em uma liga substitucional, as posições de alguns dos átomos de um metal são ocupadas por átomos de outro metal. Os dois elementos devem ter raios atômicos semelhantes.

alguns dos átomos de cobre do cristal. Uma liga na qual os átomos de um metal são substituídos por átomos de outro metal é chamada de **liga substitucional** (Fig. 6.4). Os raios atômicos dos elementos que podem formar ligas substitucionais não diferem em mais de 15%. Como existem pequenas diferenças de tamanho e de estrutura eletrônica, os átomos menos abundantes em uma liga substitucional distorcem a forma do retículo dos átomos mais abundantes do metal hospedeiro e dificultam o fluxo dos elétrons e o espalhamento do movimento térmico. Portanto, uma mistura substitucional tem condutividade térmica e elétrica mais baixa que o elemento puro. Como o retículo está distorcido, o deslizamento de planos de átomos é mais difícil de um plano em relação ao outro. Em consequência, uma liga substitucional é mais forte e mais dura do que o metal puro.

Teste 6.2A Estime a densidade relativa do bronze, em comparação ao cobre puro, em que 20,00% dos átomos de cobre foram substituídos por átomos de zinco sem distorção da estrutura cristalina.

[**Resposta:** 1,006]

Teste 6.2B Estime a densidade relativa do bronze, em comparação ao cobre puro, em que 50,00% dos átomos de cobre foram substituídos por átomos de zinco sem distorção da estrutura cristalina.

No aço, o carbono é tão importante e tão usado, que ele é considerado um "metal honorário", ainda que seja, na verdade, um não metal.

O aço, que é discutido na Seção 6.3, é uma liga homogênea baseada no ferro e que contém cerca de 2% ou menos de carbono. Os átomos de carbono (77 pm) são muito menores do que os átomos de ferro (124 pm) e não podem, portanto, substituí-los no retículo cristalino. Eles são tão pequenos que podem se acomodar nos interstícios, ou buracos, do retículo do ferro. O material resultante é chamado de **liga intersticial** (Fig. 6.5). Para dois elementos formarem uma liga intersticial, o raio atômico do elemento que é o soluto deve ser inferior a 60% do raio atômico do elemento hospedeiro. Os átomos intersticiais interferem na condutividade elétrica e no movimento dos átomos que formam o retículo. Esse movimento restrito, com os átomos dos interstícios ajudando a manter juntos os átomos maiores, torna a liga mais dura e mais forte do que o metal hospedeiro puro.

Algumas ligas são mais macias do que os metais que a compõem e fundem em temperaturas mais baixas. A presença de átomos de chumbo (175 pm) e de bismuto (155 pm) ajuda a amaciar um metal feito de átomos menores e abaixa seu ponto de fusão, da mesma maneira como melões iriam desestabilizar uma pilha de laranjas, porque não se ajustam bem. Uma liga de chumbo, estanho e bismuto de baixo ponto de fusão é usada para controlar os borrifadores de água usados em certos sistemas de extinção de incêndios. Enquanto os metais puros fundem em 271°C (Bi), 328°C (Pb) e 232°C (Sn), uma das ligas que eles formam funde em 95°C. O calor do fogo derrete a liga e ativa os borrifadores antes que o fogo possa se espalhar.

As ligas de metais tendem a ser mais resistentes e ter menor condutividade elétrica do que o metal puro. Nas ligas substitucionais, os átomos do metal soluto substituem alguns átomos de um metal de raio atômico semelhante. Nas ligas intersticiais, os átomos do elemento soluto entram nos interstícios do retículo formado por átomos do metal que tem o maior raio atômico.

FIGURA 6.5 Em uma liga intersticial, os átomos de um metal ocupam os buracos entre os átomos do outro metal. Os raios atômicos dos dois elementos têm de ser significativamente diferentes.

6.3 Aço

Antes de 1400 d.C., o ferro estava disponível principalmente na forma de *ferro forjado* ou *ferro fundido*, com alto conteúdo de carbono, duro, alto ponto de fusão e quebradiço. O ferro fundido ainda é muito usado para objetos que estão sujeitos a pouco choque mecânico ou térmico, como grades ornamentais, blocos de motores, cilindros de freios e caixas de engrenagens. É provável que o aço tenha sido inicialmente preparado pelo aquecimento do ferro em um fogo de carvão, que leva a um conteúdo menor de carbono do que o ferro fundido e, graças a sua dureza, resistência e a sofrer menos corrosão, é a forma de ferro hoje usada.

O aço produzido em altos fornos (veja a Seção 16.3) é o *ferro gusa*. O ferro gusa comum tem composição 90-95% de ferro em massa, 3,5 a 4,5% de carbono, 0,4 a 1,0% de manganês, 0,5 a 1,2% de silício e traços de outros elementos do minério original, que incluem enxofre e fósforo. O ferro gusa deve ser processado para a fabricação de aço. A

TABELA 6.2 Composição dos diferentes aços

Tipo de aço	Conteúdo de carbono (%)	Propriedades e aplicações
aço de baixo teor de carbono	< 0,15	ductilidade e baixa dureza, arame de ferro
aço de moderado teor de carbono	0,15 a 0,25	cabos, pregos, grades e ferraduras
aço de médio teor de carbono	0,20 a 0,60	pregos, vigas, trilhos e componentes estruturais
aço de alto teor de carbono	0,61 a 1,5	facas, navalhas, ferramentas de corte, brocas

Animação 6.6

FIGURA 6.6 No processo de oxigênio básico, uma corrente de oxigênio e calcário pulverizado é usada para purificar o ferro fundido por oxidação e combinação com as impurezas presentes.

primeira etapa é diminuir o teor de carbono do ferro e remover as impurezas remanescentes. No *processo de oxigênio básico*, oxigênio e calcário pulverizado são forçados através do metal fundido (Fig. 6.6). Na segunda etapa, o aço é produzido pela adição de metais apropriados, geralmente na forma de *ligas de ferro* (misturas do metal com ferro, como o ferro-vanádio, uma mistura homogênea de ferro e vanádio), ao ferro fundido. O aço obtido é uma liga homogênea, isto é, uma solução sólida contendo 2% ou menos de carbono no ferro. As diferentes formulações dos aços têm graus diferentes de dureza, resistência à tensão e ductilidade. Quanto mais alto for o teor de carbono, mais duro e quebradiço será o aço (Tabela 6.2). O tratamento por aquecimento pode aumentar muito a resistência e a dureza do aço pelo controle do tamanho dos pequenos cristais que se formam no metal sólido.

Teste 6.3A Qual é a massa mínima de oxigênio necessária para reduzir a proporção de carbono de 1,0 t de ferro gusa de 4,0% a 1,5%? Suponha que o único produto da reação com oxigênio é CO_2.

[*Resposta:* 67 kg]

Teste 6.3B Qual é a massa mínima de oxigênio necessária para reduzir a proporção de carbono de 1,0 t de ferro gusa de 4,5% a 1,0%? Suponha que o único produto da reação com oxigênio é CO_2.

A resistência à corrosão aumenta significativamente pela formação de ligas com outros elementos. Os *aços inoxidáveis* são muito resistentes à corrosão. Eles contêm, normalmente, cerca de 15% de crômio em massa. A resistência à corrosão é consequência de uma camada fina de óxido de crômio que se forma na superfície do aço e a protege da oxidação posterior. A densidade da camada de Cr_2O_3 é praticamente a mesma do aço, portanto ela adere firmemente à superfície e impede que agentes oxidantes entrem em contato com o ferro.

A resistência à corrosão dada [illegible] é discutida na Seção 13.14.

O aço é uma liga de ferro com 2% de carbono ou menos. Ele é produzido a partir do ferro gusa no processo de oxigênio básico e tem propriedades que são modificadas pela adição de outros metais.

6.4 Ligas não ferrosas

As ligas não ferrosas podem ser homogêneas ou heterogêneas. Os dois tipos de liga são preparados, frequentemente, pela mistura dos elementos fundidos, depois colocados em um molde. Um método alternativo é a *sinterização*, em que os metais na forma de pó são misturados e então prensados em um molde até formar um pó quente e pegajoso. As ligas formadas por sinterização tendem a ser mais porosas do que as preparadas pela mistura dos metais fundidos. Por exemplo, o bronze sinterizado é utilizado em mancais porque o metal poroso pode absorver os lubrificantes.

Ligas homogêneas de metais com átomos de raio semelhante geralmente são ligas de substituição. Por exemplo, no latão, como vimos, os átomos de zinco substituem facilmente os átomos de cobre do retículo cristalino (Fig. 6.7). A presença de átomos de zinco modifica os parâmetros de rede e distorce a estrutura eletrônica local. Essa distorção diminui a condutividade elétrica e térmica do metal hospedeiro, mas também aumenta a dureza e a resistência. O resultado é um metal duro com boa resistência à corrosão que pode tomar facilmente a forma desejada. A percentagem de zinco no latão varia, mas em geral fica em torno de 30%. Outros elementos podem ser adicionados para melhorar certas propriedades desejadas. Por exemplo, estanho, arsênio e antimônio aumentam a resistência do latão à corrosão e ferro aumenta a dureza.

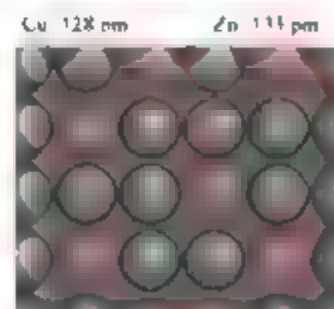



FIGURA 6.7 Os raios atômicos do cobre e do zinco são semelhantes e os átomos de um elemento ajustam-se razoavelmente no retículo do outro elemento para dar várias ligas, conhecidas como latão.

FIGURA 6.8 Este gráfico de composição *versus* temperatura mostra como o ponto de fusão de uma liga heterogênea varia com a temperatura. O ponto e é a composição do eutético no sistema. Note que ele funde na temperatura mais baixa possível para a liga.

Uma das ligas mais antigas é o bronze. A Idade do Bronze, de cerca de 3000 a 1200 a.C., iniciou-se no leste da Síria e Turquia, com a extração do estanho de seu minério, a cassiterita, e sua fusão juntamente com o cobre. A fusão do cobre ocorre em uma temperatura muito elevada (1083°C), logo é muito difícil de trabalhar em fornos de carvão. O estanho funde em temperatura baixa (232°C), logo não pode ser usado na fabricação de panelas. Os dois metais são moles e não dariam boas armas. O bronze, porém, funde em uma temperatura intermediária, entre os pontos de fusão do cobre e do estanho, e, quanto maior for a proporção do cobre, maior é a temperatura de fusão. Além disso, o bronze é muito mais resistente do que o cobre e o estanho e mais resistente à corrosão do que os metais puros.

As ligas de cunhagem são normalmente ligas de substituição. Elas são selecionadas pela durabilidade — uma moeda deve durar pelo menos três anos — e resistência elétrica, para que as moedas autênticas possam ser identificadas nas máquinas de venda.

Como o nome indica, *alnico* é uma liga homogênea de alumínio, níquel e cobalto. Ela é uma liga resistente e dura com boa estabilidade térmica e resistência à corrosão, geralmente fabricada por fusão em um molde ou sinterização. As ligas de alnico tendem, porém, a ser quebradiças, logo são difíceis de trabalhar. Como são ferromagnéticas (Seção 6.16), o principal uso das ligas de alnico são os ímãs permanentes, particularmente em microfones, telefones celulares e aplicações de alta temperatura.

O bismuto e o cádmio formam uma liga heterogênea. Quando uma mistura fundida de bismuto e cádmio esfria, o sólido torna-se uma mistura de pequenos cristais de bismuto puro e de cádmio puro. Quando uma mistura fundida, rica em bismuto, esfria, o bismuto se deposita, e a composição do líquido restante se modifica, ficando mais rica em cádmio. Quando uma mistura fundida, rica em cádmio, esfria, o cádmio se deposita, e a composição do líquido restante fica rica em bismuto. Devido às composições que mudam, a liga funde e solidifica em uma faixa de temperaturas. Existe, porém, uma composição em que toda a amostra se solidifica e funde em uma dada temperatura fixa, que é inferior ao ponto de fusão dos metais puros (Fig. 6.8). Uma mistura que se comporta desse jeito é chamada de *eutético* (das palavras gregas para "facilmente fundido").

Teste 6.4A Suponha que a ilustração da Fig. 6.8 corresponde a uma mistura de chumbo (metal A) e estanho (metal B). Estime a composição percentual em massa do eutético.

[***Resposta:*** 51% Pb, 49% Sn]

Teste 6.4B Suponha, agora, que a ilustração da Fig. 6.8 corresponde a uma mistura de prata (metal A) e níquel (metal B). Estime a composição percentual em massa do eutético.

As ligas são misturas de metais e outros elementos formuladas para ter as propriedades desejadas. Geralmente, uma liga é mais dura e resistente do que o metal puro, mas tem condutividade elétrica e térmica menor.

Animação 6.9

FIGURA 6.9 (a) A grafita é formada por planos de hexágonos uns acima dos outros, (b) o empacotamento ABAB dos planos adjacentes. Somente mostramos o esqueleto de ligações σ. As ligações π se espalham acima e abaixo desses planos. Quando impurezas estão presentes, os planos podem deslizar uns em relação aos outros muito facilmente. A grande deslocalização pela rede de ligações nos planos permite que a grafita conduza eletricidade pelos planos mais facilmente do que perpendicularmente a eles.

MATERIAIS DUROS

Os materiais usados em estruturas são, em geral, duros porque devem aguentar forças intensas de deformação. Eles incluem cimento, concreto e aço, escolhidos por sua resistência e durabilidade. Alguns materiais de estruturas são conhecidos desde os tempos pré-históricos, mas novos materiais permitiram que arquitetos desenhassem edifícios cada vez mais altos e, com frequência, mais graciosos, econômicos para habitar e fáceis de manter. Alguns dos materiais estruturais mais antigos são encontrados em organismos, onde formam estruturas rígidas ou agem como armas.

6.5 Diamante e grafita

As diferenças entre as propriedades dos vários alótropos do carbono estão ligadas a suas estruturas. Como vimos na Seção 5.11, a grafita é formada por folhas planares de átomos de carbono hibridados sp^2 em um arranjo hexagonal (Fig. 6.9). Os elétrons se espalham pelo sistema π deslocalizado, o que faz a grafita ser um sólido negro e lustroso, bom condutor de eletricidade. Na verdade, a grafita é muito usada como condutor elétrico na indústria e como eletrodo em células eletroquímicas e baterias. Os elétrons podem se mover nas folhas

vizinhos. Como o íon carbonato também tem carga dois, o carbonato de cálcio tem uma energia de rede relativamente alta (veja a Seção 2.3). Em consequência, um dos materiais de construção mais antigos foi o calcário, uma forma impura de carbonato de cálcio, que toma sua cor amarelada de impurezas como os íons Fe^{3+}. Em sua forma comprimida e dura é o *mármore*. Em sua forma menos compacta é o giz. Todas essas formas de carbonato de cálcio são agregados de pequenos cristais.

As duas formas mais comuns de carbonato de cálcio cristalino são a calcita e a aragonita. Embora a aragonita seja mais dura e densa do que a calcita, ela é menos abundante e menos estável. Além disso, ela se converte em calcita em temperaturas elevadas. Portanto, a maior parte dos edifícios de calcário é feita de blocos de agregados de calcita impura. Um dos problemas do uso de calcário, hoje, é que os carbonatos reagem com ácidos. A acidez da chuva aumentou desde a revolução industrial devido à presença de óxidos de enxofre e nitrogênio no ar provocada pela queima de carvão, óleo e gasolina, que provocam erosão nos edifícios e nos monumentos de calcário (veja o Quadro 11.1). O giz foi usado, às vezes, em construções, antes do aparecimento de ferramentas mais poderosas, porque é mais fácil de cortar e trabalhar. Entretanto, não é tão durável como o calcário. O mármore é uma forma dura e densa de carbonato de cálcio que aceita polimento. Ele é muito usado para revestimento de paredes externas e internas de edifícos para embelezamento.

Teste 6.6A Qual é a mudança no comprimento de uma aresta de um cubo de 1 cm de aragonita (densidade 2,83 $g\cdot cm^{-3}$) quando ele se converte em calcita (densidade 2,71 $g\cdot cm^{-3}$)?

[***Resposta:*** +0,15 mm]

Teste 6.6B Qual é a mudança no comprimento de uma aresta de um cubo de 1 cm de diamante (densidade 3,51 $g\cdot cm^{-3}$) quando ele se converte em grafita (densidade 2,27 $g\cdot cm^{-3}$)?

A natureza fez uso intensivo da capacidade do cálcio em formar estruturas rígidas. Ele é encontrado na forma de carbonato de cálcio nas conchas dos moluscos e de fosfato de cálcio nos ossos. Na verdade, grandes depósitos de calcário provêm de conchas e micro-organismos que se acumularam no leito dos oceanos milhões de anos atrás. As conchas e os ossos são muito mais resistentes do que os sais de cálcio puros porque têm a estrutura de um compósito, com carbonato ou fosfatos embebidos em uma matriz resistente (veja a Seção 6.17).

Os compostos de cálcio são materiais comuns de construção porque o íon Ca^{2+}, pequeno e rígido, forma estruturas rígidas.

6.7 Silicatos

A *sílica*, SiO_2, é um material rígido e duro, que difere do carbonato de cálcio porque é um sólido reticulado. Ela é insolúvel em água e ocorre naturalmente como *quartzo* e como areia, que é formada por pequenos fragmentos de quartzo e é normalmente colorida de marrom-dourado pelas impurezas de óxido de ferro (Fig. 6.12). Minerais baseados em sílica e silicatos, como arenitos e granito, são usados quando um material de construção resistente, durável e que não sofre corrosão é necessário.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 6.12 Três formas comuns de sílica (SiO_2): (a) quartzo, (b) quartzita, (c) cristobalita. As partes negras da amostra de cristobalita são obsidiana, uma rocha vulcânica que contém sílica. A areia é formada principalmente por pequenos pedaços de quartzo impuro.

FIGURA 6.15 Os minerais comumente chamados de asbestos (da palavra grega "não inflamável") são fibrosos porque são formados por cadeias longas baseadas em tetraedros de SiO_4 ligados por átomos de oxigênio compartilhados.

FIGURA 6.16 O aluminossilicato mica quebra-se em folhas finas e transparentes com alto ponto de fusão. Essas propriedades permitem o seu uso como janelas em fornalhas.

FIGURA 6.17 O mineral granito é uma mistura comprimida de mica, quartzo e feldspato.

O carbonato de potássio é solúvel e pode ser lavado, mas o aluminossilicato permanece como argila.

> ***As estruturas dos silicatos baseiam-se em unidades tetraédricas SiO_4 com diferentes cargas negativas e números diferentes de átomos de O compartilhados.***

6.8 Cimento e concreto

As partes usadas em construções geralmente são mantidas em seu lugar por *cimentos*. O tipo mais comum de cimento é o *cimento Portland*, que é feito por aquecimento de calcáreo, argila ou xisto, areia e óxidos como o minério de ferro em um forno (Tabela 6.3). Como se pode ver na Tabela 6.3, diferentes tipos de cimento Portland foram desenvolvidos em resposta a diferentes necessidades. Os calcáreos são principalmente aluminossilicatos (Seção 6.7), compostos por camadas de íons separadas por moléculas de água. Quando são aquecidos com carbonato de cálcio, as moléculas de água são eliminadas. As pelotas duras que se formam, a "escória" do cimento, são uma mistura de óxido de cálcio, silicatos de cálcio e silicatos de alumínio e cálcio. Essas pelotas são moídas com *gipsita*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, até formar um pó que se transforma em uma massa dura quando misturado com água. A água reage com a mistura produzindo hidratos e hidróxidos. As reações são complexas, mas uma equação representativa é

$$(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3(s) + 3\ CaSO_4\cdot 2H_2O(s) + 26\ H_2O(l) \longrightarrow (Al_2O_3)\cdot(CaO)_3\cdot(CaSO_4)_3\cdot 32\ H_2O(s)$$

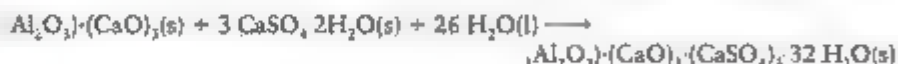



TABELA 6.3 Composição das pelotas de cimentos Portland comuns

Tipo de cimento	Composição típica*
1. Uso geral	50-70% $(SiO_2)\cdot(CaO)_3$, 15-30% $(SiO_2)\cdot(CaO)_2$, 5-10% $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$, 5-15% $(4CaO)\cdot Al_n\cdot Fe_{2-n}O_3$
2. Resistência moderada a sulfatos	Resiste ao ataque por sulfatos. Gera calor lentamente e, portanto seca lentamente. Baixo conteúdo de $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$.
3. Grande dureza inicial	Tem mais $(SiO_2)\cdot(CaO)_3$ do que o Tipo 1 e é moído mais finamente para secar mais rapidamente.
4. Baixo calor	Usado quando o calor de hidratação deve ser reduzido. Tem cerca da metade da percentagem de $(SiO_2)\cdot(CaO)_3$ e $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$.
5. Grande resistência a sulfatos	Grande resistência ao ataque por sulfatos. Percentagem muito baixa de $(Al_2O_3)\cdot(CaO)_3$ e alta percentagem de $(SiO_2)\cdot(CaO)_2$.

*Quantidades pequenas, variáveis, de outros óxidos estão presentes em todos os cimentos Portland.

Como as partículas do cimento Portland são um pó muito fino e bem misturado, os hidratos ligam os sais em um retículo tridimensional intrincado, formando um material duro e resistente quando o cimento seca e outras reações ocorrem, tais como:

$$6\,(SiO_2)\cdot(CaO)_3(s) + 18\,H_2O(l) \longrightarrow (SiO_2)_6\cdot(CaO)_5\cdot 5\,H_2O(s) + 13\,Ca(OH)_2(s)$$

Teste 6.7A Qual é a massa de água necessária para completar a reação com 1,0 kg de $Al_2O_3\cdot(CaO)_3(s)$?

[Resposta: 1,7 kg]

Teste 6.7B Qual é a massa de água necessária para completar a reação com 1,0 kg de $SiO_2\cdot(CaO)_3(s)$?

Um *concreto* consiste em um aderente e um enchimento. O enchimento geralmente é cascalho, mas algumas vezes adicionam-se pérolas de um polímero ou de vermiculite para reduzir a densidade. *Vermiculite* é um silicato de baixa densidade semelhante à argila com uma estrutura expandida por aquecimento. O aderente é cimento, geralmente Portland. *Argamassa* é uma substância semelhante ao cimento que é usada para ligar tijolos e outros materiais de construção. A argamassa de cimento Portland é formada por cerca de uma parte de cimento e três partes de areia (principalmente sílica, SiO_2). A argamassa de cal é uma argamassa que seca rapidamente que contém calcário. Ela se transforma em uma massa dura quando a cal reage com o dióxido de carbono do ar para formar o carbonato (Fig. 6.18).

FIGURA 6.18 Micrografia de elétrons da superfície de um cimento, que mostra o crescimento de pequenos cristais pela reação de dióxido de carbono com óxido de cálcio.

O cimento Portland se forma quando uma mistura de calcário, argila e outras substâncias é aquecida em alta temperatura. Ele endurece quando se adiciona água, formando um retículo de hidratos.

6.9 Boretos, carbetos e nitretos

Numerosos boretos de metais e não metais são conhecidos. Suas fórmulas não se relacionam, em geral, com suas localizações na Tabela Periódica e incluem AlB_2, CaB_6, $B_{13}C_2$, $B_{12}S_2$, Ti_3B_4, TiB e TiB_2. Em alguns boretos de metais, os átomos de boro ocupam o centro de aglomerados (*clusters*) de átomos de metal. Mais comumente, os átomos de boro formam estruturas estendidas como cadeias em zigue-zague, cadeias ramificadas ou retículos formados por hexágonos de átomos de boro, como em MgB_2, que é um supercondutor abaixo de 39 K (Seção 6.14). A dureza e a estabilidade ao calor associadas à estrutura reticulada tornam alguns boretos adequados para bocais de foguetes e lâminas de turbinas.

FIGURA 6.19 Cristais de carborundum, mostrando as arestas pontiagudas que dão à substância o seu poder abrasivo.

Os *carbetos covalentes* incluem o carbeto de silício, SiC, que é vendido como *carborundum*:

$$SiO_2(s) + 3\,C(s) \xrightarrow{2000^{\circ}C} SiC(s) + 2\,CO(g)$$

O carbeto de silício puro é incolor, mas as impurezas de ferro normalmente dão cor quase preta aos cristais. O carborundum é um excelente abrasivo, porque é muito duro, com uma estrutura semelhante à do diamante, que se quebra em pedaços com arestas cortantes (Fig. 6.19).

Os *carbetos intersticiais* são compostos formados pela reação direta de um metal do bloco d com o carbono, em temperaturas superiores a 2.000°C. Como no aço, os átomos de C unem os átomos de metal em uma estrutura rígida, levando a substâncias muito duras, com ponto de fusão acima de 3.000°C. O carbeto de tungstênio, WC, é usado nas superfícies cortantes de brocas.

FIGURA 6.20 (a) A estrutura do nitreto de boro, BN, lembra a da grafita e é formada por planos de hexágonos com átomos de B e de N alternando-se (no lugar de átomos de C), porém, como mostramos para duas camadas adjacentes na parte (b), os planos estão deslocados, com cada átomo de B diretamente sobre um átomo N e vice-versa (compare com a Fig. 6.9).

Quando o boro é aquecido em temperaturas muito elevadas em amônia, forma-se o nitreto de boro, BN, um pó fofo e escorregadio:

$$2\,B(s) + 2\,NH_3(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,BN(s) + 3\,H_2(g)$$

Sua estrutura lembra a da grafita, mas com os hexágonos de carbono substituídos por planos formados por hexágonos de átomos de B e de N alternados (Fig. 6.20). Embora isoeletrônico com a grafita, o nitreto de boro é branco e não tem condutividade elétrica muito inferior à da grafita porque os elétrons ficam localizados nos átomos de nitrogênio. Sob alta pressão, o nitreto de boro converte-se em uma estrutura muito dura, parecida com a do diamante cristalino, chamada de Borazon (um nome registrado). Recentemente, foram sintetizados nanotubos semelhantes aos formados pelo carbono, que são semicondutores (veja a Seção 6.19).

O vidro pode ser *gravado* (arranhado ou lixado com abrasivos ou produtos químicos) para criar efeitos decorativos ou para mudar suas propriedades óticas (Fig. 6.22). Ele resiste ao ataque da maior parte dos reagentes. Entretanto, a sílica do vidro reage com o íon F^- do ácido fluorídrico para formar íons fluoro-silicato:

$$SiO_2(s) + 6\,HF(aq) \longrightarrow SiF_6^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$$

O vidro é, também, atacado pelo íon OH^- do hidróxido de sódio fundido e quente e pelo íon O^{2-} do ânion carbonato do carbonato de sódio fundido e quente:

$$SiO_2(s) + Na_2CO_3(l) \xrightarrow{1400\,°C} Na_2SiO_3(s) + CO_2(g)$$

Teste 6.10A A água adere ao vidro. Prediga o tipo de forças intermoleculares responsáveis pelas ligações entre o vidro e a água.

[*Resposta:* Forças íon-dipolo e ligações hidrogênio entre H_2O e os átomos de O parcialmente negativos em SiO_2.]

Teste 6.10B Prediga os produtos e escreva as equações químicas da gravação do vidro de SiO_2 por íons OH^-.

Os vidros de silicato têm estruturas amorfas, produzidas pela adição de sais que alteram a estrutura cristalina. Eles podem ser atacados por bases fortes e por ácido fluorídrico.

6.11 Cerâmicas

Muitos materiais utilizados nas tecnologias mais avançadas são baseados em um material característico de uma das mais antigas tecnologias: a argila comum. A maior parte das argilas comerciais são óxidos de silício, alumínio e magnésio. O *caulim* contém principalmente a caulinita, um aluminossilicato de alumínio que pode ser obtido em uma forma razoavelmente livre das impurezas de ferro que dão cor marrom a certas argilas; logo, ele é branco. Outras argilas, entretanto, contêm os óxidos de ferro que dão a cor laranja das telhas de terracota e potes de flores.

A aparência de um floco de argila reflete sua estrutura interna, que lembra uma pilha desarrumada de papéis (Fig. 6.23). Folhas de unidades tetraédricas de silicato ou unidades octaédricas de óxidos de alumínio ou magnésio são separadas por camadas de moléculas de água que ligam as camadas de flocos. Cada floco de argila é rodeado por uma camada dupla de íons que separam os flocos por repulsão das cargas de mesmo nome que estão em flocos diferentes. A repulsão permite que os flocos deslizem uns sobre os outros e conferem à argila alguma flexibilidade em resposta à pressão. Como resultado, as argilas podem ser facilmente moldadas.

Quando a argila é cozida em um forno, ela perde água, e ligações químicas muito fortes se estabelecem entre os flocos para formar o material duro e resistente que chamamos de *cerâmica* e usamos em tijolos, telhas e potes. Grandes quantidades de caulim, que é usado para fabricar cerâmicas como as porcelanas e louças, são utilizadas no revestimento de papéis (como o desta página) para conferir uma superfície lisa e não absorvente. A argila foi a primeira substância transformada em uma cerâmica, um material inorgânico que foi endurecido por aquecimento em temperaturas elevadas. Hoje, uma grande variedade de compostos, frequentemente óxidos, é usada para criar cerâmicas com propriedades definidas.

Um material cerâmico é normalmente muito duro, insolúvel em água e estável à corrosão e a altas temperaturas. Essas características são a razão de sua importância. Embora muitas cerâmicas tendam a ser quebradiças, elas podem ser usadas em temperaturas altas sem enfraquecer, e resistem à deformação. As cerâmicas são frequentemente óxidos de elementos que estão no limite entre os metais e os não metais, porém os óxidos de metais d, como $BaTiO_3$ e o óxido de zinco, ZnO, são semicondutores. Além disso, alguns dos supercondutores de alta temperatura mais promissores são cerâmicas (veja a Seção 6.14).

Muitas cerâmicas de aluminossilicatos são fabricadas pelo aquecimento de argilas de aluminossilicatos para retirar a água inclusa entre as camadas de tetraedros. Esse procedimento dá uma massa heterogênea e rígida de pequenos cristais ligados pela sílica vítrea. A *porcelana da China*, que é suficientemente resistente para ser usada em pratos leves e finos, é feita de caulim e pó de ossos, como ligante para reforçar a cerâmica.

FIGURA 6.23 As camadas de partículas de argila podem ser vistas nesta micrografia. Como as superfícies dessas camadas têm cargas de mesmo nome, elas se repelem e se deslocam umas em relação às outras, tornando a argila mole e maleável.

O óxido de alumínio, Al_2O_3, é um óxido cerâmico encontrado em diferentes formas de sólido que são materiais importantes. Como α-alumina, é a substância cristalina muito dura e estável, conhecida como *corundum*. O corundum microcristalino impuro é o abrasivo púrpura-preto chamado de *esmeril*. O corundum é responsável por cerca de 80% das cerâmicas avançadas usadas em aplicações de alta tecnologia. Sua dureza, rigidez, condutividade térmica, estabilidade em temperaturas elevadas e capacidade de isolamento elétrico o tornam adequado para muitas aplicações, inclusive como base para as micropastilhas de computadores. O corundum é preparado a partir de Al_2O_3 pulverizado disperso em líquido. Os grânulos que se formam na dispersão são comprimidos em um molde e sinterizados. Formas de cristais simples de óxido de alumínio são conhecidas e grandes safiras em cristais simples, que derivam sua cor de impurezas de ferro e titânio, são aumentadas para aplicações especiais como microscópios acústicos e como janelas resistentes ao calor em mísseis termoguiados.

O desafio apresentado pelo corundum e por muitas outras cerâmicas é encontrar um modo de superar sua fragilidade. Um caminho seguido em algumas cerâmicas de dióxido de silício é o *processo sol-gel*. Nesse processo, um composto orgânico de silício é dissolvido em água e polimerizado em uma estrutura de rede. Quando o gel se forma, muitas ligações cruzadas ocorrem. Essas ligações cruzadas formam uma matriz forte e rígida que quase não tem as pequenas fissuras que iniciam o processo de fragmentação da cerâmica. Se o solvente é removido em temperatura alta e baixa pressão, forma-se um *aerogel*, uma espuma sólida sintética que tem densidade próxima à do ar, mas que é um bom isolante (Fig. 6.24). Algumas das nanopartículas de TiO_2 e SiO_2 usadas em tintas e coberturas podem ser feitas pelo processo sol-gel controlando-se o tamanho e a forma da partícula durante a síntese (veja a Seção 6.20).

FIGURA 6.24 Um aerogel é uma espuma de cerâmica. Sua baixa densidade e baixa condutividade térmica, combinadas com sua grande dureza, fazem com que ela seja um material isolante ideal. Aqui, uma pequena peça protege três lápis de cera do calor da chama. Aerogéis foram usados para isolar o veículo enviado a Marte.

A estabilidade dos materiais cerâmicos em temperaturas elevadas permite seu uso no revestimento de fornos, e despertou o interesse para motores cerâmicos de automóveis, que poderiam assim suportar o superaquecimento. Atualmente, um automóvel típico contém cerca de 35 kg de material cerâmico que inclui velas, sensores de pressão e vibração, cabos de freio, conversores catalíticos e isolantes térmicos e elétricos. Algumas células a combustível usam um eletrólito sólido poroso, a zircônia (ZrO_2), que contém uma pequena quantidade de óxido de cálcio. Esse material é um isolante eletrônico, logo, os elétrons não fluem através dele, mas os íons óxido sim.

Teste 6.11A Suponha que uma cerâmica é feita de Al_2O_3 puro. Qual é a contribuição dos elétrons para a massa de um bloco de cerâmica de 10. kg?

[Resposta: 2,7 g]

Teste 6.11B Suponha que uma cerâmica é feita de SiO_2 pura. Qual é a contribuição dos elétrons para a massa de um bloco de cerâmica de 10. kg?

As cerâmicas são materiais inorgânicos endurecidos por aquecimento.

MATERIAIS PARA NOVAS TECNOLOGIAS

A química do estado sólido é uma área excitante de pesquisa, não somente devido à importância das aplicações, mas também pelo que os cientistas estão aprendendo sobre a natureza da matéria. Nas próximas seções veremos como a compreensão da natureza dos sólidos nos permite desenhar materiais que são magnéticos, que emitem luz no escuro, que tornam a microeletrônica possível e que conduzem eletricidade sem resistência.

6.12 Ligações no estado sólido

Muitas das propriedades interessantes e desejáveis dos sólidos vêm da capacidade de seus elétrons de migrar de uma região para outra, isto é, sua capacidade de conduzir a **corrente elétrica**, o fluxo de carga elétrica. Na **condução eletrônica**, a carga é levada pelos elétrons. A condução eletrônica é o mecanismo de condução em metais e em grafita. Na **condução iônica**, a carga é levada por íons. Este é o mecanismo da condução elétrica — o transporte de carga — em um sal fundido ou em uma solução de eletrólito. Como os íons são muito volumosos para viajar facilmente pela maior parte dos sólidos, o fluxo de carga é, quase sempre, resultado da condução eletrônica. Entretanto, eletrólitos sólidos que permitem que íons se movam por sua rede são materiais importantes usados em baterias recarregáveis

Podemos classificar as substâncias de acordo com sua resistência e como ela varia com a temperatura (Fig. 6.25):

Um **isolante** é uma substância que tem uma resistência muito alta e não conduz eletricidade.
Um **condutor metálico** é um condutor eletrônico com uma resistência que cresce quando a temperatura aumenta.
Um **semicondutor** é um condutor eletrônico com uma resistência que diminui quando a temperatura aumenta.
Um **supercondutor** é um condutor eletrônico que conduz eletricidade com resistência igual a zero, geralmente em temperaturas muito baixas.
Um **eletrólito sólido** é um condutor iônico.

Animação 6.25

FIGURA 6.25 A resistência de um condutor metálico aumenta com a temperatura. A de um semicondutor diminui com a temperatura. Um supercondutor é uma substância que tem resistência zero abaixo de uma dada temperatura (T_c). Um isolante funciona como um semicondutor com uma resistência muito alta.

A **condutividade elétrica**, κ (kapa), de uma amostra de comprimento l e seção de área A é definida em termos de sua resistência, R, como

$$\kappa = \frac{l}{A \times R} \quad (1)$$

e é medida em siemens por metro (S·m^{-1}, em que 1 S = 1 Ω^{-1}, com Ω, ômega, o símbolo de ohm). A condutividade de um metal geralmente é cerca de 10 S·m^{-1}, a de um semicondutor, cerca de 10 S·m^{-1}. Na maior parte dos casos, um condutor metálico tem condutividade elétrica muito maior do que um semicondutor, mas é a dependência da temperatura que distingue os dois tipos de condutores.

Teste 6.12A Qual é a resistência de um fio de cobre de comprimento 1,0 m e seção 0,10 mm^2? A condutividade do cobre na temperatura normal é 60,7 MS·m^{-1}.

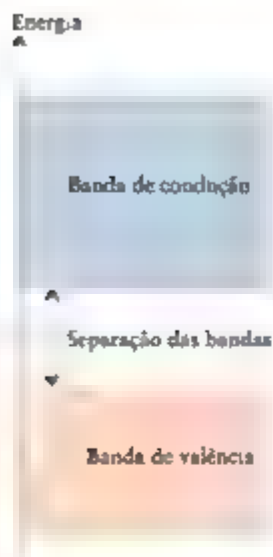
[*Resposta*: 0,16Ω]

Teste 6.12B Qual é a resistência de uma folha de um semicondutor de espessura 0,10 mm e área 1,0 cm^2? A condutividade do semicondutor na temperatura normal é 0,2 mS·m^{-1}.

A teoria dos orbitais moleculares explica as propriedades elétricas dos condutores metálicos, dos semicondutores e dos isolantes tratando-os como uma enorme molécula e supondo que seus elétrons de valência ocupem orbitais deslocalizados que se espalham pelo sólido. Já vimos (na Seção 3.9) que, quando N orbitais atômicos se combinam em uma molécula, eles formam N orbitais moleculares. O mesmo ocorre com os metais, só que agora N é muito grande (cerca de 10^{23} para 10 g de cobre, por exemplo). Em vez dos poucos orbitais moleculares muito separados, típicos de moléculas pequenas, o enorme número de orbitais moleculares de um metal estão tão próximos em energia que eles formam uma banda quase contínua (Fig. 6.26). Como um guia para o tipo de separação de níveis vizinhos de energia que devemos esperar, vimos na Seção 1.7 que a separação de níveis de energia vizinhos de uma partícula de massa m em uma caixa unidimensional de comprimento L é

$$E_{n+1} - E_n = (2n + 1)\frac{h^2}{8mL^2}$$

Para um elétron ($m = m_e$) em uma caixa de comprimento 1 cm, $h^2/8mL^2 = 6{,}0 \times 10^{-34}$ J, logo, mesmo quando n é muito grande, a separação ainda é muito pequena.

FIGURA 6.26 Uma linha de átomos dá origem a uma banda quase contínua de energias de orbitais moleculares. No limite inferior da banda, os orbitais moleculares são completamente ligantes; no limite superior, os orbitais moleculares são completamente antiligantes. A expansão mostra que, embora a banda de energias permitidas pareça contínua, ela é, na verdade, composta por níveis discretos de pequeno espaçamento.

Teste 6.13A Estime o valor de n para o nível de energia preenchido mais alto em uma linha unidimensional de átomos de sódio de comprimento 1,0 cm. *Sugestão*: Lembre-se do princípio da exclusão de Pauli e tome o raio de um átomo de Na como 154 pm.

[*Resposta*: $n = 1{,}6 \times 10^7$]

Teste 6.13B Estime o valor de n para o nível de energia preenchido mais alto em uma linha unidimensional de átomos de cálcio de comprimento 1,0 cm. *Sugestão*: Tome o raio de um átomo de Ca como 197 pm.

Vejamos, agora, o tratamento via orbitais moleculares. Considere o sódio, por exemplo. Cada átomo contribui com um orbital de valência (o orbital 3s, neste caso) e um elé-

trons de valência. Se existem N átomos na amostra, então os N orbitais 3s se juntam para formar uma banda de N orbitais moleculares, dos quais metade é essencialmente ligante e metade é essencialmente antiligante. Dizemos "essencialmente" porque, em geral, e como vimos no caso do benzeno (Seção 3.12), um orbital molecular é ligante quando entre determinados vizinhos e antiligante quando entre outros, dependendo de onde estão os nodos internucleares; somente o orbital molecular de energia mais baixa é totalmente ligante entre todos os átomos vizinhos. Os N elétrons dos N átomos ocupam os orbitais de acordo com o princípio da construção. Como dois elétrons podem ocupar cada orbital, os N elétrons ocupam os $N/2$ orbitais ligantes inferiores.

Uma banda vazia ou incompleta de orbitais moleculares é conhecida como **banda de condução**. Como os orbitais vizinhos dos metais ficam tão próximos em energia, muito pouca energia adicional é necessária para excitar os elétrons dos orbitais preenchidos superiores para os orbitais vazios da banda de condução. Os elétrons da banda de condução podem mover-se livremente pelo sólido e, assim, carregar a corrente elétrica. A resistência do metal aumenta com a temperatura porque, quando aquecido, os átomos vibram mais vigorosamente. Os elétrons que passam colidem com os átomos que vibram e não passam pelo sólido tão facilmente.

Em um isolante, os elétrons de valência preenchem os orbitais moleculares disponíveis para dar uma banda chamada **banda de valência**. Existe uma **separação de bandas** substancial, uma faixa de energias na qual não existem orbitais, antes que a banda de condução, composta por orbitais vazios, comece (Fig. 6.27). Os elétrons da banda de valência podem ser excitados até a banda de condução somente se uma grande quantidade de energia for usada. Como a banda de valência está cheia e a banda de condução está muito separada pela grande diferença de energia, os elétrons não são móveis e o sólido não pode conduzir eletricidade.

FIGURA 6.27 Em um sólido geralmente isolante, uma banda de valência completa está separada da banda de condução vazia por uma diferença de energia substancial. Note a quebra na escala vertical.

A ligação nos sólidos pode ser descrita em termos de bandas de orbitais moleculares. Nos metais, as bandas de condução são formadas por orbitais não completamente preenchidos que permitem o fluxo de elétrons. Nos isolantes, as bandas de valência estão completas e a grande separação de bandas impede a passagem dos elétrons para os orbitais vazios.

6.13 Semicondutores

Os semicondutores revolucionaram a indústria eletrônica porque dispositivos semicondutores muito pequenos podem ser usados para controlar o fluxo da corrente elétrica. Como o seu nome implica, uma corrente elétrica não flui pelo semicondutor tão bem como faz por um metal. Em um **semicondutor intrínseco**, uma banda de condução vazia e uma banda de valência completa têm energias próximas. Como resultado, quando o sólido é aquecido, elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução na qual podem se deslocar pelo sólido. Por isso, a resistência de um semicondutor diminui com o aumento da temperatura.

A capacidade de um semicondutor de transportar corrente elétrica pode também ser ampliada pela adição de elétrons à banda de condução ou pela remoção de elétrons da banda de valência. Essa modificação é feita quimicamente pela **dopagem** do sólido, isto é, pelo espalhamento de pequenas quantidades de impurezas por ele, formando o que se conhece como **semicondutor extrínseco**. Um exemplo é a adição de uma quantidade muito pequena de um elemento do grupo 15/V, como o arsênio, ao silício de alta pureza. O arsênio aumenta o número de elétrons no sólido: cada átomo de Si (Grupo 14/IV) tem quatro elétrons de valência e cada átomo de As (Grupo 15/V) tem cinco. Os elétrons adicionais ocupam a banda de condução do silício, normalmente vazia, permitindo que o sólido conduza corrente elétrica (Fig. 6.28). Esse tipo de material é chamado de **semicondutor do tipo n** porque ele contém excesso de elétrons, de carga negativa. Quando o silício (Grupo 14/IV) é dopado com índio (Grupo 13/III) no lugar de arsênio, o sólido tem menos elétrons de valência do que o silício puro e a banda de valência não está completamente preenchida (Fig. 6.29). Dizemos que a banda de valência, neste caso, contém "buracos". Como a banda de valência não está completa, ela funciona como uma banda de condução, permitindo o fluxo da corrente elétrica. Esse tipo de semicondutor é chamado de **semicondutor do tipo p**, porque a ausência de elétrons, com carga negativa, equivale à presença de "buracos",

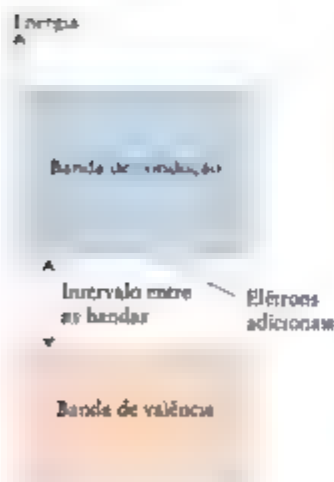



FIGURA 6.28 Em um semicondutor do tipo n, os elétrons adicionais fornecidos pelos átomos dopantes, ricos em elétrons, entram na banda de condução (formando a banda em cor-de-rosa na parte inferior da banda de condução), onde podem agir como transportadores de corrente.

com carga positiva. Os sólidos dopados são eletricamente neutros, porque os núcleos dos átomos dopantes têm a carga necessária para neutralizar os seus elétrons.

Dispositivos eletrônicos de estado sólido, como diodos, transistores e circuitos integrados, contêm **junções p-n**, nas quais um semicondutor do tipo p está em contato com um semicondutor do tipo n (Fig. 6.30). A estrutura de uma junção p-n permite que a corrente flua em uma só direção. Quando o eletrodo que está ligado ao semicondutor do tipo p tem carga negativa, os buracos do semicondutor do tipo n são atraídos para o outro eletrodo (positivo) e a corrente não flui. Quando a polaridade é invertida, com o eletrodo negativo ligado ao semicondutor do tipo n, os elétrons fluem desse semicondutor para o semicondutor do tipo p para o eletrodo positivo.

FIGURA 6.29 Em um semicondutor do tipo p, os átomos dopantes, pobres em elétrons, removem com eficiência alguns elétrons da banda de valência e os "buracos" formados (a banda em azul no alto da banda de valência) tornam móveis os elétrons remanescentes e permitem a condução de eletricidade pela banda de valência.

Teste 6.14A Que tipo de semicondutor é o germânio dopado com arsênio?

[*Resposta*: tipo n]

Teste 6.14B Que tipo de semicondutor é o antimônio dopado com estanho?

Nos semicondutores, os níveis vazios estão próximos em energia dos níveis completos.

6.14 Supercondutores

Três dos maiores problemas que os cientistas e os engenheiros do futuro terão de enfrentar são o provimento de transporte eficiente de energia, a melhoria da capacidade e da qualidade dos sistemas de comunicação e a redução das perdas de força durante a transmissão. Hoje, menos de 40% da energia gerada pela queima de combustível em uma usina de eletricidade chega às nossas casas. A maior parte se perde durante a transmissão. Os cientistas e os engenheiros acreditam que esses três problemas possam ser resolvidos com o desenvolvimento de supercondutores de alta temperatura apropriados. Supercondutores de alta temperatura, que já foram mencionados nas Seções 6.9, 6.11 e 6.12, têm potencial tecnológico muito grande porque oferecem a perspectiva de transmissão de energia eficiente e a geração de grandes campos magnéticos para uso em sistemas de transporte (Fig. 6.31).

A *supercondutividade* é a perda de toda a resistência elétrica quando a temperatura de uma substância está abaixo de uma certa temperatura de transição característica (T_c). A supercondutividade convencional vem da capacidade dos elétrons de formar um par aproveitando as vibrações da rede cristalina. Os pares de elétrons, que são chamados de **pares de Cooper**, segundo o cientista que primeiro propôs o mecanismo, podem se mover quase livremente pelo cristal, como um par de bois em uma carroça que é menos afetada por obstáculos do que quando um boi isolado a puxa. Um par de Cooper se forma quando a presença de um elétron distorce os cátions da rede que estão em torno e a região distorcida atrai um segundo elétron para sua vizinhança (Fig. 6.32). Os dois elétrons são atraídos

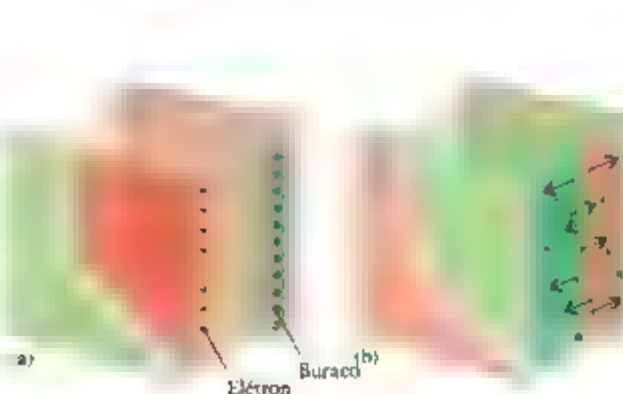



FIGURA 6.30 A estrutura de uma junção p-n permite o fluxo da corrente elétrica somente em uma direção. (a) Na direção inversa, o eletrodo negativo está acoplado ao semicondutor do tipo p. Não há fluxo de corrente. (b) Na direção direta, os eletrodos estão invertidos para permitir a regeneração dos transportadores de carga.

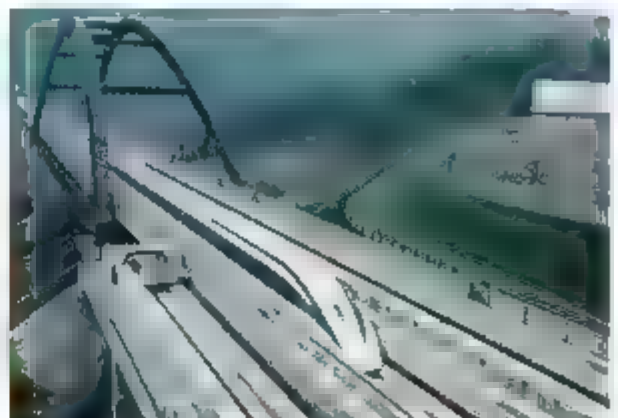



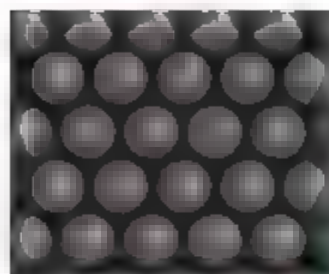
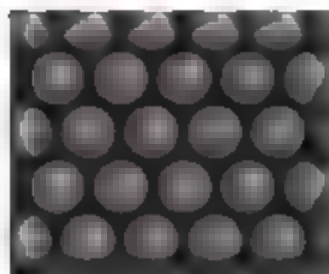
FIGURA 6.31 Os supercondutores têm a capacidade de levitar veículos que dispõem de ímãs no lugar das rodas. A foto mostra um trem experimental, com fricção nula, no Japão, construído para usar supercondutores metálicos resfriados a hélio.

(b)

FIGURA 6.37 Os materiais ferromagnéticos incluem o ferro, o cobalto e o óxido de ferro, o mineral magnetita. Eles são formados por cristais em que os elétrons de muitos átomos giram na mesma direção e dão origem a um campo magnético forte. (a) Antes da magnetização, quando os spins estão alinhados ao acaso; (b) após a magnetização. As setas de cor laranja representam os spins dos elétrons.

excitado volta, então, da banda de condução para a vacância, emitindo luz de comprimento de onda correspondente à diferença de energia entre o metal ativador e o estado excitado. Os fósforos devem parar de brilhar logo que o feixe de elétrons se movimenta, para que a imagem possa mudar rapidamente. Na tela de plasma, a excitação é provocada pela radiação ultravioleta emitida por uma descarga elétrica através de uma mistura de gases nobres, sob baixa pressão, em uma célula que fica atrás de cada ponto de fósforo.

Os visores que usam diodos emissores de luz (LED) também usam materiais luminescentes. Em um LED, um material luminescente gera luz quando uma corrente elétrica é aplicada em uma junção p-n. Os compostos usados para produzir luzes de cores diferentes variam, mas usa-se comumente arseneto de alumínio e gálio para LEDs vermelhos, nitreto de gálio e índio para LEDs verdes e seleneto de zinco para LEDs azuis. Quando pequenos LEDs dessas três cores são agrupados em uma tela, pode-se gerar qualquer cor dependendo de quais das três cores são ativadas.

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLED) usam um filme de polímero orgânico que conduz eletricidade para gerar luz de cores diferentes. Embora os dispositivos LCD sejam mais comuns (Seção 5.15), os LEDs não exigem iluminamento de fundo e, portanto, podem ser muito mais finos. Os LEDs estão sendo investigados para muitas aplicações porque usam muito menos energia do que as lâmpadas incandescentes.

Teste 6.15A Explique como os materiais fluorescentes podem ser usados para detectar a radioatividade.

[***Resposta:*** Os materiais fluorescentes absorvem energia da radiação e emitem luz.]

Teste 6.15B Explique a diferença entre quimioluminescência e fosforescência.

Os materiais luminescentes liberam energia na forma de luz quando retornam dos estados excitados para estados de menor energia.

6.16 Materiais magnéticos

Como vimos no Quadro 3.2, o paramagnetismo é a tendência que tem uma substância de ser atraída por um campo magnético. A propriedade é uma consequência da presença no átomo ou molécula de pelo menos um elétron desemparelhado que se alinha com o campo aplicado. Entretanto, como os spins dos átomos ou moléculas vizinhos se alinham quase que ao acaso, o paramagnetismo é muito fraco e o alinhamento dos elétrons se perde quando o campo magnético é removido. No caso de alguns metais d, entretanto, os elétrons desemparelhados de muitos átomos vizinhos podem se alinhar uns aos outros sob a ação de um campo magnético, o que produz o efeito muito mais forte do **ferromagnetismo**. As regiões dos spins alinhados, chamadas de **domínios** (Fig. 6.37), sobrevivem mesmo depois que o campo magnético foi retirado.

O ferromagnetismo é muito mais forte do que o paramagnetismo e os materiais ferromagnéticos são usados na fabricação de ímãs permanentes. Eles também são usados no recobrimento de fitas cassete e discos de computador. As cabeças eletromagnéticas de gravação alinham grande número de spins quando a fita passa por elas; o alinhamento dos spins nos domínios permanece por anos. Em um material **antiferromagnético**, spins vizinhos são presos em um arranjo antiparalelo, de forma que o momento magnético é cancelado. O manganês é antiferromagnético. Em um material **ferrimagnético**, os spins dos átomos vizinhos são diferentes e, embora eles estejam presos em um arranjo antiparalelo, os dois momentos magnéticos não se cancelam completamente.

Ferromagnetismo também ocorre em ligas como o alnico (Seção 6.4) e alguns compostos de metais d, como os óxidos de ferro e crômio. As cerâmicas magnéticas, usadas em ímãs de porta de refrigeradores, são feitas de ferritas de bário ($BaO \cdot nFe_2O_3$) ou de estrôncio ($SrO \cdot nFe_2O_3$). Elas são fabricadas pela compressão de ferrita em pó em um campo magnético e pelo seu aquecimento até que endureçam. Como esses ímãs são cerâmicas, eles são duros, quebradiços e têm baixa densidade. Entretanto, são os mais usados por causa de seu baixo custo.

Fluidos de ferro são ímãs líquidos. Eles são suspensões de magnetita, Fe_3O_4, finamente pulverizada, em um óleo líquido e viscoso (como um óleo mineral) que contém um detergente (como o ácido oleico, um ácido carboxílico de cadeia longa). As partículas de óxido de ferro não se depositam, porque elas são atraídas pela extremidade polar das moléculas do detergente, que formam aglomerados compactos chamados de *micelas* (Seção 9.9), em

FIGURA 6.38 Quando um ímã é retirado deste fluido de ferro viscoso, as partículas de óxido de ferro(III) se alinham com o campo magnético. Devido às fortes atrações que existem entre as partículas e as moléculas de detergente que estão no óleo, o líquido é atraído pelo ímã juntamente com as partículas.

volta das partículas. As pontas não polares das moléculas de detergente apontam para fora, o que permite que as micelas formem uma suspensão coloidal no óleo. Quando um ímã se aproxima de um fluido de ferro, as partículas que estão no líquido tentam alinhar-se com o campo magnético, mas são mantidas no lugar pelo óleo (Fig. 6.38). Como resultado, é possível controlar o fluxo e a posição do fluido de ferro pela aplicação de um campo magnético. Uma das aplicações dos fluidos de ferro é no sistema de freio de máquinas de exercício físico. Quanto mais forte for o campo magnético, maior será a resistência ao movimento.

O interesse por ímãs de moléculas únicas aumentou recentemente. Ímãs moleculares individuais contêm vários átomos de metais do bloco d ligados a grupos de átomos de não metais, como carbono, hidrogênio e oxigênio. Eles respondem a um campo magnético como se fossem agulhas de bússola nanométricas e têm grande potencial para a miniaturização de meios eletrônicos de registro de dados, como discos de computadores. Em geral, os átomos de metais do bloco d são embebidos em estruturas tipo gaiola e alguns dos ímãs moleculares nanométricos produzidos têm formas interessantes como anéis, tubos ou esferas (Fig. 6.39).

FIGURA 6.39 Estruturas de ímãs moleculares. O toroide molecular nanométrico contém 84 átomos de manganês e tem 4 nm de diâmetro, aproximadamente. Os átomos de manganês estão ligados a grupos de átomos de carbono na forma de íons acetato, moléculas de água e átomos de cloro. Nesta molécula, os átomos de manganês agem como ferromagnetos.

Os materiais magnéticos podem ser paramagnéticos, ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Nos materiais ferromagnéticos, grandes domínios de elétrons estão aprisionados na mesma orientação.

6.17 Materias compósitos

Os **materiais compósitos** são formados por duas ou mais substâncias combinadas em um material heterogêneo, mas mantêm suas características próprias. Eles são encontrados na natureza. Por exemplo, as conchas de animais marinhos devem sua resistência a uma matriz orgânica complexa e sua dureza a cristais de carbonato de cálcio embebidos na matriz (Fig. 6.40). Os ossos têm densidade baixa, mas são fortes devido à sua natureza complexa. No tecido dos ossos, cristais de sais de fosfato estão embebidos em fibras de um polímero natural (um composto orgânico de cadeia longa) chamado de *colágeno*, que os mantêm no lugar mas permitem alguma flexibilidade. Ossos e cartilagens artificiais estão se tornando realidade com a preparação de materiais sintéticos compósitos como a fibra de vidro. Esses materiais imitam os ossos porque eles são feitos de sólidos inorgânicos misturados em uma matriz polimérica resistente a choques. O resultado é um material muito forte que retém uma certa flexibilidade. Alguns compósitos leves, como os compósitos de grafita usados em raquetes de tênis, nos quais as fibras de grafita são embebidas em uma matriz polimérica, e os compósitos fibrosos refratários usados como isolamento no corpo do ônibus espacial, nos quais fibras de alumina borossilicato são adicionadas a uma matriz de cerâmica, chegam a ter três vezes a razão resistência-densidade do aço (Fig. 6.41).

FIGURA 6.40 Fotomicrografia da seção transversal da madrepérola de uma concha de molusco. O material compósito que forma a madrepérola consiste em cristais achatados de carbonato de cálcio embebido em uma matriz orgânica dura que resiste à quebra.

Os materiais cerâmicos são duros, mas tendem a ser quebradiços. Escamas de materiais muito duros e resistentes como o diboreto de titânio (TiB_2) podem ser distribuídas pela cerâmica para aumentar sua resistência. Mesmo quando uma rachadura se forma, ela não consegue ultrapassar a primeira escama que encontrar. Um material compósito contendo escamas de cerâmica em um polímero de poli(ácido láctico) está sendo usado para emendas

FIGURA 6.41 Este moderno carro esportivo aproveitou o desenho da concha de molusco da Fig. 6.40. O corpo do carro foi construído com materiais compósitos mais resistentes do que o aço porém muito mais leves, que lhe dão alta performance.

instantâneos de ossos fraturados. O material é injetado como uma massa na região afetada, onde ele se transforma, na temperatura do corpo, em uma armação que age como o tecido do osso e promove a cura quando novas células do osso se formam em volta dele.

Materiais compósitos combinam as vantagens de mais de um componente. Os copolímeros contêm mais de um tipo de monômero.

NANOMATERIAIS

Nano é derivado da palavra grega para anão.

Uma nova área de pesquisa com o potencial, dentre outras coisas, de revolucionar a diagnose e o tratamento médicos e melhorar nossa qualidade de vida é a **nanociência**, o estudo das propriedades dos nanomateriais e suas aplicações. A **nanotecnologia**, os procedimentos usados para manipular matéria nessa escala. Esses procedimentos incluem novas tecnologias de imagem, como o microscópio de varredura por tunelamento e o microscópio de força atômica (veja o Quadro 5.1). Os **nanomateriais** são materiais com partículas cujo tamanho está na faixa de 1 a 100 nm. Eles são maiores do que as moléculas comuns mas são muito pequenos para ter as propriedades do grosso do material. A nanotecnologia promete novos materiais com biossensores que acompanhem e mesmo corrijam processos corporais, computadores microscópicos, ossos artificiais e materiais leves, porém extraordinariamente fortes.

6.18 Natureza e uso dos nanomateriais

Nesta seção, resumiremos a natureza dos nanomateriais, seus métodos de preparação, algumas das diferenças entre eles e as propriedades dos átomos e do conjunto da matéria, e o porquê de eles interessarem tanto à comunidade científica quanto à de negócios. A descoberta de como alguns materiais e metaloides podem ser manipulados para se juntarem em estruturas regulares e extensas está criando novas áreas de pesquisa (Quadro 15.2).

Em um bloco de metal, a separação de níveis de energia vizinhos é infinitesimal. A separação é significativa, porém, em um aglomerado de átomos cujas dimensões estão na escala do nanômetro. Um aglomerado de átomos em um meio pode agir como uma armadilha para elétrons, e, em uma boa aproximação, podemos tratar o aglomerado como um poço de potencial e usar o que já aprendemos sobre elétrons presos em um poço para estimar os níveis de energia permitidos. O fato de que o poço não está vazio não importa: ele é uma região em que a energia potencial do elétron é inferior à da vizinhança. A diferença entre o poço unidimensional, tratado na Seção 1.7, em que vimos que os níveis de energia são $E_n = n^2h^2/8mL^2$, e o presente caso é que agora o poço é tridimensional e esférico. Portanto, precisamos considerar as energias dos elétrons presos em uma região parecida com o átomo de hidrogênio, porém sem o núcleo central e com uma parede circundante. Uma parede esférica é mais difícil de tratar do que uma parede retangular, mas os resultados são muito semelhantes. Por exemplo, os níveis de energia esfericamente simétricos ($l = 0$, correspondendo aos orbitais s de um átomo de hidrogênio) de um elétron em uma cavidade esférica de raio r são dados por

$$E = \frac{n^2h^2}{8m_er^2} \qquad (2)$$

Como, em geral, n é o nível quântico, h é a constante de Planck, e m_e é a massa do elétron.

O que esta equação nos diz? A Equação 2 mostra que, quando o raio da parede diminui, a separação dos níveis de energia aumenta (como $1/r^2$). Logo, o comprimento de onda da luz, de $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, que provoca excitação, diminui. Em outras palavras, quando o tamanho da cavidade muda, a cor do material também muda.

Aglomerados tridimensionais de materiais semicondutores, como o seleneto de cádmio (CdSe), contendo 10 a 10^5 átomos são chamados de **pontos quânticos**. Eles podem ser fabricados em solução ou por depósito sobre uma superfície, com o tamanho do nanocristal sendo determinado pelos detalhes da síntese. A variação de cor com o raio do ponto quântico é facilmente observada em suspensões de pontos quânticos de tamanhos diferentes (Fig. 6.42).

Alguns pontos quânticos emitem luz quando um elétron excitado cai para um nível mais baixo de energia no ponto. Uma aplicação deste fenômeno é o monitoramento de processos que ocorrem em células biológicas. Por exemplo, um ponto quântico de CdS pode ligar-se à superfície de uma célula, talvez a uma proteína ou outro componente, através

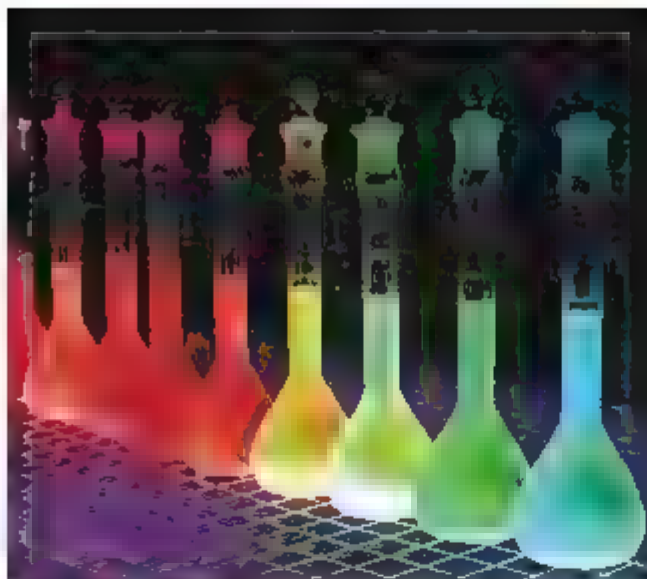



FIGURA 6.42 As cores diferentes destas suspensões de pontos quânticos de CdSe/ZnS indicam os tamanhos diferentes dos pontos quânticos que elas contêm. Quanto maior o comprimento de onda da cor emitida, maior é o diâmetro do ponto quântico.

de uma molécula orgânica de ligação. A distribuição espacial da intensidade da emissão e, consequentemente, da molécula marcada pode ser, então, medida com um microscópio.

Em nanomateriais, como os pontos quânticos, diferenças entre os níveis de energia podem levar a transições na região visível do espectro.

6.19 Nanotubos

Em 1991, um grupo de cientistas identificou os primeiros nanotubos de carbono. Eles selaram dois cilindros de grafita dentro de uma balão com gás hélio e passaram uma descarga elétrica de um cilindro para o outro. A maior parte de uma das varas evaporou, mas algumas estruturas surpreendentes emergiram (Fig. 6.43). Além das minúsculas esferas de 60 átomos de carbono, chamadas de buckminsterfullerenos, conhecidas desde 1985, nanotubos ocos, compridos e perfeitamente lineares foram também detectados. Um nanotubo pode ser considerado como uma folha de grafeno com milhões de átomos de carbono enrolada em um cilindro de 1 a 3 nm de diâmetro.

Os nanotubos de carbono conduzem eletricidade devido à estrutura estendida de ligações π deslocalizadas que vão de um extremo do tubo ao outro. Ao longo do eixo do tubo, a condutividade dos nanotubos depende de como os tubos estão enrolados (Fig. 6.44). Se os vértices dos hexágonos estão alinhados com o eixo longo do tubo, sua condutividade é suficientemente alta para ser considerada metálica. Nesta configuração, os elétrons podem viajar pelos orbitais π com baixa resistência. Se os vértices estão alinhados perpendicularmente ao eixo longo do tubo, os nanotubos agem como semicondutores. Como os diaman-

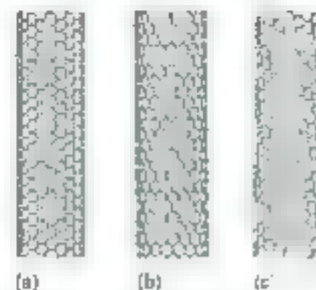



FIGURA 6.44 Três versões de nanotubos de carbono de uma única parede: (a) "cadeira de balanço", (b) zigue-zague e (c) quiral. A maior parte dos tubos tem as extremidades fechadas por hemisférios de átomos. As propriedades de condução elétrica dependem das estruturas.

FIGURA 6.43 Um aglomerado de nanotubos de carbono que formaram uma "corda". O material que está abaixo da corda na fotografia é formado por fulerenos e outras estruturas de carbono.

FIGURA 6.47 Uma "floresta" de nanotubos de carbono que cresceu em um alinhamento vertical em uma técnica de "baixo para cima".

Ponto para pensar: Atribui-se ao físico Richard Feynman ter previsto a revolução da nanotecnologia em uma conferência intitulada "Há muito lugar embaixo". O que ele quis dizer com isso?

EXEMPLO 6.7

Investigação dos pontos quânticos

Uma equipe de químicos deseja fabricar uma série de suspensões de pontos quânticos usando nanoesferas. (a) Dentre os seguintes, que compostos não seriam apropriados para a formação de pontos quânticos por esse método: CdS, ZnSe, CaO, CaS, K_2S? Explique sua resposta. (b) Descreva como você prepararia uma amostra de ponto quântico de cor branca. (c) Os químicos preparam uma amostra de pontos quânticos misturando 5,0 mL de uma solução 0,0020 M de $Cd(NO_3)_2(aq)$ com 5,0 mL de uma solução 0,0020 M de $Na_2Se(aq)$ na presença de um polímero que se enrola em bolsões que servem de molde para as esferas. Cada ponto quântico contém uma média de 155 fórmulas unitárias de CdSe. Qual é a concentração de pontos quânticos na suspensão final? (d) Qual é a massa molar média do ponto quântico? (e) A suspensão fluoresce em 528 nm. Qual é a cor da amostra e qual é o diâmetro do ponto quântico?

PLANEJE (a) Encontre as solubilidades dos compostos na Tabela I.1 na seção de *Fundamentos*, porque somente os compostos insolúveis em água serão apropriados (os compostos solúveis somente dissolvem). (b) Considere a natureza da luz branca (uma mistura de cores de diferentes comprimentos de onda) e como produzi-la. (c) Calcule a quantidade (em mols) de CdSe formado e, depois, a concentração molar de CdSe na solução. Divida este valor pelo número médio de fórmulas unitárias de CdSe de um ponto quântico. (d) Encontre a massa molar a partir do número de fórmulas unitárias por partícula. (e) Encontre a cor da luz na Tabela 1.1, converta comprimento de onda em frequência e use a Eq. 2 para determinar o diâmetro (duas vezes o raio) da partícula.

O que devemos levar em conta? Que a transição responsável pela cor ocorre entre os dois níveis de energia mais baixa de um elétron na cavidade esférica.

RESOLVA

(a) De acordo com a Tabela I.1, CdS, ZnSe (lembrando que os selenetos são semelhantes aos sulfetos) e CaS são insolúveis, porém CaO e K_2S são solúveis (e reagem com a água).

CaO e K_2S não seriam apropriados.

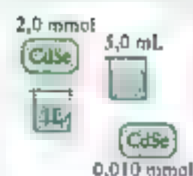
(b) A luz branca inclui radiação visível de muitos comprimentos de onda diferentes.

Prepare um conjunto de amostras, cada uma das quais emitindo em um comprimento de onda diferente quando excitadas, e misture-as.

Continua →

EXEMPLO 6.1 *Continuação*

(c) Sabendo que cada mol de Cd^{2+} reage com 1 mol de Se^{2-}, de $n = c \times V$, e convertendo mililitros em litros,

$$n(\text{CdSe}) = \frac{0{,}0020 \text{ mol CdSe}}{1 \text{ L}} \times (5{,}0 \times 10^{-3} \text{ L})$$
$$= 1{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol CdSe}$$

De $c = n/V$, e usando o volume total das duas soluções que foram misturadas,

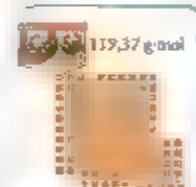
$$V_{total} = 0{,}0050 \text{ L} + 0{,}0050 \text{ L} = 0{,}0100 \text{ L}$$

$$c(\text{CdSe}) = \frac{1{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0{,}0100 \text{ L}} = 0{,}0010 \text{ mol·L}^{-1}$$

De c/(número de fórmulas unitárias por ponto quântico)

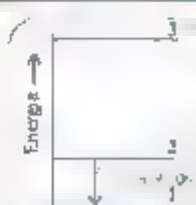
$$c(\text{pontos quânticos}) = \frac{0{,}0010 \text{ mol·L}^{-1}}{155} = 6{,}5 \times 10^{-6} \text{ mol·L}^{-1}$$

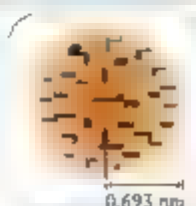
(d) De M(CdSe) × (número de fórmulas unitárias por ponto quântico)

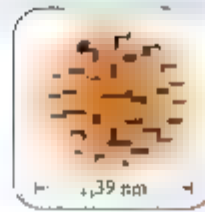
$M(\text{CdSe}) = 112{,}41 \text{ g·mol}^{-1} + 78{,}96 \text{ g·mol}^{-1} = 191{,}37 \text{ g·mol}^{-1}$
$M(\text{ponto quântico}) = 191{,}37 \text{ g·mol}^{-1} \times 155 = 2{,}97 \times 10^{4} \text{ g·mol}^{-1}$ ou $29{,}7 \text{ kg·mol}^{-1}$

(e) Usando a Tabela 1.1, podemos identificar a cor da radiação de 528 nm:

A radiação de 528 nm é de luz verde

De Eq. 2 ($E_n = n^2h^2/8m_er^2$), a separação de energia dos dois níveis mais baixos ($n = 2$ e $n = 1$) é

$$\Delta E = \frac{4h^2}{8m_er^2} - \frac{h^2}{8m_er^2} = \frac{3h^2}{8m_er^2}$$

De $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, o comprimento de onda e o raio se relacionam como

$$r = \left(\frac{3h\lambda}{8m_ec}\right)^{1/2}$$
$$= \left(\frac{3 \times (6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J·s}) \times (528 \times 10^{-9} \text{ m})}{8 \times (9{,}109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2{,}998 \times 10^{8} \text{ m·s}^{-1})}\right)^{1/2}$$
$$= 6{,}93 \times 10^{-10} \text{ m}$$

O diâmetro ($d = 2r$) do ponto quântico é, portanto,

$$d = 2 \times 6{,}93 \times 10^{-10}\ \text{m} = 1{,}39 \times 10^{-9}\ \text{m, ou } 1{,}39\ \text{nm}$$

Teste 6.16A Uma amostra de pontos quânticos de CdS foi preparada pela mistura de 5,0 mL de uma solução 0,0016 M de $Cd(NO_3)_2(aq)$ com 5,0 mL de uma solução 0,0016 M de $Na_2S(aq)$. Cada ponto quântico contém em média 151 fórmulas unitárias de CdS. (a) Qual é a concentração dos pontos quânticos na suspensão final? (b) Qual é a massa molar média dos pontos quânticos? (c) A suspensão fluoresce em 499 nm. Qual é a cor da amostra e qual é o diâmetro dos pontos quânticos que ela contém?

[*Resposta:* (a) $5{,}3 \times 10^{-6}\ \text{mol·L}^{-1}$; (b) $21{,}81\ \text{kg·mol}^{-1}$; (c) azul-esverdeado, 1,35 nm]

Teste 6.16B Uma amostra de pontos quânticos de PbSe foi preparada pela mistura de 6,0 mL de uma solução 0,0012 M de $Pb(NO_3)_2(aq)$ com 6,0 mL de uma solução 0,0012 M de $K_2Se(aq)$. Cada ponto quântico contém em média 165 fórmulas unitárias de PbSe. (a) Qual é a concentração dos pontos quânticos na suspensão final? (b) Qual é a massa molar média dos pontos quânticos? (c) A suspensão fluoresce em 601 nm. Qual é a cor da amostra e qual é o diâmetro dos pontos quânticos que ela contém?

Nanomateriais são partículas entre 1 e 100 nm de diâmetro. Eles têm propriedades que diferem das propriedades dos átomos e dos materiais de maiores dimensões e são usados para criar circuitos em miniatura e sistemas de transporte de fármacos.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Distinguir os tipos principais de ligas e explicar como suas propriedades diferem das dos metais puros (Seções 6.2 e 6.4).

❑ 2 Descrever a operação de um alto-forno e como o aço é feito pelo processo de oxigênio básico (Seção 6.3).

❑ 3 Explicar por que o carbonato de cálcio é a base de tantos materiais estruturais (Seção 6.6).

❑ 4 Distinguir as principais estruturas de silicatos e descrever suas propriedades (Seção 6.7).

❑ 5 Descrever a natureza e as propriedades dos vidros e cerâmicas (Seções 6.10 e 6.11).

❑ 6 Usar a teoria dos orbitais moleculares para explicar as diferenças entre metais, isolantes e semicondutores (Seções 6.12 e 6.13).

❑ 7 Explicar as propriedades dos materiais luminescentes (Seção 6.15).

❑ 8 Distinguir os principais tipos de magnetismo (Seção 6.16).

❑ 9 Descrever a natureza dos nanomateriais e como eles diferem de outros materiais (Seções 6.18 e 6.19).

❑ 10 Descrever os principais métodos de preparação dos nanomateriais (Seção 6.20).

EXERCÍCIOS

Materiais metálicos

6.1 A cor dourada de um certo latão é decorrente da absorção de luz na região violeta do espectro, em comprimentos de onda de 445 nm. A que separação de energia (em joules) este comprimento de onda corresponde?

6.2 A cor rosada de um certo bronze se deve à absorção de luz na região azul-violeta do espectro, em comprimentos de onda de 465 nm. A que separação de energia (em joules) este comprimento de onda corresponde?

6.3 Estime a densidade relativa (em comparação com o alumínio puro) do magnálio, uma liga de magnésio e alumínio, em que 30,0% dos átomos de alumínio foram substituídos por átomos de magnésio sem distorção da estrutura cristalina.

6.4 Estime a densidade relativa (em comparação com o cobre puro) do cuproníquel de cunhagem, uma liga em que 25,0% dos átomos de cobre foram substituídos por átomos de níquel sem distorção da estrutura cristalina.

6.5 Como se remove a impureza presente no ferro gusa para se obter aço de alta qualidade?

6.6 Que metal é geralmente adicionado ao aço para torná-lo resistente à corrosão?

6.7 Como as ligas diferem dos metais puros que as formam?

6.8 Qual é a diferença entre ligas homogêneas e heterogêneas?

6.9 Quando superfícies de ferro são expostas à amônia em temperatura elevada, "nitrificação" – a incorporação de nitrogênio à rede do ferro – ocorre. O raio atômico do ferro é 124 pm. (a) A liga é intersticial ou substitucional? (b) Como você espera que a nitrificação modifique as propriedades do ferro?

6.10 O silício pode ser dopado com pequenas quantidades de fósforo para criar um semicondutor usado em transistores. (a) A

liga é intersticial ou substitucional? Justifique sua resposta. (b) Que diferenças você espera entre as propriedades do material dopado e do silício puro?

6.11 Calcule o número relativo de átomos de cada elemento que existem em cada uma das seguintes ligas: (a) cobre-níquel usado em cunhagem que é 25% Ni em massa de cobre; (b) um tipo de peltre, que contém aproximadamente 7% de antimônio e 3% de cobre em massa de estanho.

6.12 Calcule o número relativo de átomos de cada elemento que existem em cada liga. (a) metal de Wood, uma liga de baixo ponto de fusão usada para o disparo de dispositivos automáticos contra incêndio, com 12,5% de estanho, 12,5% de cádmio e 24% de chumbo em massa de bismuto; (b) um aço contendo 1,75% de carbono em massa de ferro.

Materiais duros

6.13 Compare a hibridação e a estrutura do carbono na grafita e no diamante. Como essas estruturas explicam as propriedades físicas dos dois alótropos?

6.14 A grafita comum, dita "hexagonal", tem uma estrutura que repete a alternação ABAB... das camadas. A "grafita romboédrica" segue a repetição ABCABC... com a camada C deslocada em relação às outras duas. Esquematize a estrutura da grafita romboédrica.

6.15 Folhas de grafeno com a espessura de um átomo foram primeiro preparadas no laboratório de Andre Geim na University of Manchester. Os cientistas grudaram pequenos pedaços de grafita em fita adesiva e depois puxaram as camadas, separando-as com outro pedaço de fita até que uma só camada restasse. Suponha que você repita este processo com um pedaço de fita de 2,0 cm de comprimento até que reste uma camada que cobre 1,0 cm da fita. Estime (a) o número de átomos de carbono que permanece na fita e (b) a quantidade em mols.

6.16 Uma camada de grafeno de espessura de 10 átomos foi depositada sobre uma pastilha circular de silício de 1 cm de diâmetro. Estime (a) o número de átomos de carbono depositado e (b) a quantidade em mols.

6.17 Quando o mineral dolomita, $CaCO_3{\cdot}MgCO_3$, é aquecido, ele perde dióxido de carbono e forma uma mistura de óxido de metal e carbonato de metal. Que óxido se forma, CaO ou MgO? Que carbonato permanece, $CaCO_3$ ou $MgCO_3$? Justifique sua resposta.

6.18 (a) Calcule o calor liberado quando 25 kg de cal viva (óxido de cálcio), a quantidade necessária para produzir 500. kg de ferro, reagem com água. (b) Descreva um processo químico que poderia converter a cal apagada (hidróxido de cálcio) em cal viva.

6.19 Uma forma cristalina muito pura de carbeto de silício, chamada moissanita, atrai interesse porque é tão brilhante, é quase tão dura quanto o diamante e tem condutividade térmica semelhante. A estrutura da moissanita é hexagonal de empacotamento compacto com átomos de C e de Si se alternando. (a) Desenhe uma célula unitária da moissanita (veja a Fig. 5.28). (b) Apesar de os átomos de silício serem mais pesados do que os átomos de carbono, a moissanita tem densidade igual a 3,2 $g{\cdot}cm^{-3}$, inferior à do diamante (3,5 $g{\cdot}cm^{-3}$). Explique a diferença de densidade entre os dois elementos.

6.20 Na Fig. 6.20, podemos ver que os planos no nitreto de boro hexagonal ficam de tal modo que os átomos de B ficam diretamente acima dos átomos de N, enquanto na grafita (Fig. 6.9) os átomos de carbono não coincidem. Explique a diferença de estrutura entre as duas substâncias.

6.21 Procure na literatura uma célula unitária da estrutura da calcita. Use essa estrutura para determinar (a) o sistema cristalino e (b) o número de fórmulas unitárias presente na célula unitária.

6.22 Procure na literatura a estrutura das células unitárias da calcita e da dolomita. (a) Em que as duas estruturas são iguais? (b) O que as torna diferentes? (c) Onde estão os íons magnésio e cálcio na dolomita?

6.23 A pirita de ferro (FeS_2) é conhecida como o Ouro dos Tolos porque se parece com o metal ouro. Entretanto, ela pode ser facilmente reconhecida pela diferença nas densidades. A densidade do ouro é 19,28 $g{\cdot}cm^{-3}$ e a do Ouro dos Tolos, 5,01 $g{\cdot}cm^{-3}$. Que volume do Ouro dos Tolos teria a mesma massa de uma peça de ouro de 4,0 cm^3?

6.24 A mica, com uma densidade igual a 1,5 $g{\cdot}cm^{-3}$, pode ser expandida até se tornar vermiculita, que é usada como um corretivo de solos de baixa densidade. A vermiculita usada em solos tem densidade igual a 0,10 $g{\cdot}cm^{-3}$. Estime o volume de vermiculita obtido pela expansão de 12,0 cm^3 de mica.

6.25 Escreva uma estrutura de Lewis para o ânion ortossilicato, SiO_4^{4-}, e deduza as cargas formais e os números de oxidação dos átomos. Use o modelo VSEPR para predizer a forma do íon.

6.26 Use o modelo VSEPR para estimar o ângulo de ligação Si—O—Si na sílica.

6.27 Descreva as estruturas de um silicato em que o tetraedro de silicato partilha (a) um átomo de O; (b) dois átomos de O.

6.28 Qual é a fórmula empírica de um silicato de potássio no qual o tetraedro de silicato compartilha (a) dois átomos de O e forma uma cadeia e (b) três átomos de O e forma uma folha? Em cada caso, existe apenas uma carga negativa em cada átomo de O não compartilhado.

6.29 Que íon poliatômico se forma quando um vidro é corroído por HF?

6.30 Um procedimento típico de gravação de vidros envolve a cobertura da superfície do vidro com uma máscara (uma camada protetora). A máscara é então removida das áreas que deverão ser gravadas, e uma pasta de fluorita e ácido sulfúrico é colocada sobre a superfície. Usando fontes de referência padrão, determine a fórmula química da fluorita e descreva as reações químicas que ocorrem na gravação do vidro.

6.31 Que massa de argila, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, pode ser produzida pela umidificação de 2,0 kg de feldspato, $KAlSi_3O_8$?

6.32 Que massa de carbono é necessária para a conversão completa de 3,0 kg de SiO_2 a SiC?

6.33 Por que não é aconselhável armazenar fluoretos metálicos em vasilhas de vidro?

6.34 Soluções de bases fortes armazenadas em garrafas de vidro reagem lentamente com o recipiente. Escreva a equação balanceada de quatro reações possíveis entre OH^- e SiO_2.

6.35 Por que é desejável remover o ferro das argilas cerâmicas?

6.36 Desenhe uma representação química simples para mostrar como a remoção da água ajuda a transformar os aluminossilicatos em cerâmicas rígidas.

6.37 Qual é o número de oxidação (a) do fósforo em $Li_7P_3S_{11}$, que se forma em alguns eletrólitos cerâmicos; (b) do titânio em $BaTiO_3$?

6.38 Supondo que o número de oxidação do alumínio é +3 em ambos os compostos, qual é o número de oxidação (a) da argila, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; (b) da mica, $KMg_3(Si_3AlO_{10})(OH)_2$?

Materiais para novas tecnologias

6.39 Como a mudança de condutividade de um semicondutor difere da de um metal quando a temperatura aumenta?

6.40 Normalmente, ao falar de materiais condutores, imaginamos a corrente sendo transportada por elétrons que se movem pelo sólido. Em semicondutores, também é comum falar da corrente sendo transportada pelos "buracos" das bandas de valência. (a) Explique como os buracos se movem pelo material sólido. (b) Se em um dispositivo com semicondutor do tipo p a corrente elétrica se move da esquerda para a direita, em qual direção os buracos irão se mover?

6.41 Qual é a resistência de um fio de alumínio de 2,0 m de comprimento e área de seção de 0,12 mm^2? A condutividade do alumínio na temperatura normal é 60,7 $MS{\cdot}m^{-1}$.

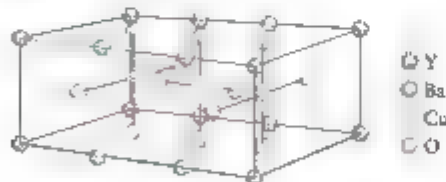
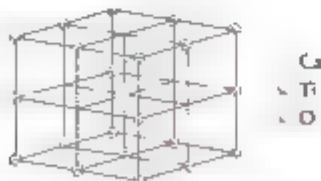
6.42 Qual é a resistência de uma folha de um semicondutor de espessura 0,10 mm e área 1,0 cm^2? A condutividade do semicondutor na temperatura normal é 0,2 $mS{\cdot}m^{-1}$.

6.43 Estime o valor de *n* do nível ocupado mais alto em uma linha unidimensional de átomos de prata de comprimento igual a 1,0 mm. *Sugestão:* Use 144 pm como sendo o raio de um átomo de Ag.

6.44 Estime o valor de *n* do nível ocupado mais alto em uma linha unidimensional de átomos de cobre de comprimento igual a 1,0 mm. *Sugestão:* Use 128 pm como sendo o raio de um átomo de Cu.

6.45 O germânio é um semicondutor. Se pequenas quantidades de um dos elementos In, P, Sb ou Ga estão presentes como impureza, qual deles fará com que o germânio se transforme em (a) um semicondutor do tipo p; (b) um semicondutor do tipo n?

6.46 O arseneto de gálio é um material semicondutor. Se desejarmos modificar a amostra substituindo uma pequena quantidade do arsênio por um outro elemento, para produzir um semicondutor do tipo n, que elemento devemos escolher: selênio, fósforo ou silício? Por quê?

6.47 A célula unitária de um supercondutor de alta temperatura é mostrada abaixo. Qual é a sua fórmula?

6.48 A célula unitária do mineral perovskita, que tem estrutura semelhante a alguns supercondutores de cerâmica, é mostrada abaixo. Qual é a sua fórmula?

6.49 Qual é a diferença entre fluorescência e fosforescência?

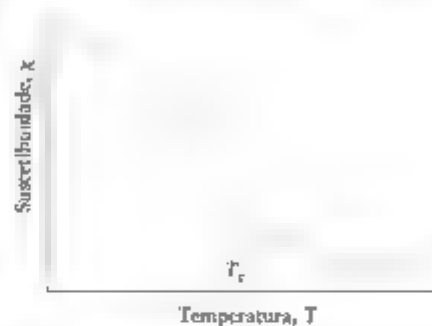
6.50 Descreva como a triboluminescência e a fluorescência são produzidas.

6.51 Qual é a principal vantagem de usar um corante fluorescente para acompanhar o funcionamento de uma célula viva?

6.52 Na fluorescência, como a energia da radiação emitida se compara com a energia da radiação de excitação?

6.53 Identifique os elementos do bloco d que são paramagnéticos.

6.54 Identifique os elementos do bloco d que são ferromagnéticos.

6.55 A *suscetibilidade magnética*, χ (chi), é uma indicação do número de elétrons desemparelhados de um composto. Ela varia com a temperatura, *T*. Um gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material ferromagnético típico é mostrado abaixo. A temperatura, T_c, é conhecida como *temperatura Curie*. Em um lado da temperatura Curie, o composto é um material paramagnético e, no outro lado, a substância é ferromagnética. Use o gráfico para determinar se este composto é ferromagnético acima ou abaixo da temperatura Curie. Explique seu raciocínio.

6.56 Descreva as diferenças entre diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferroparamagnetismo.

Nanomateriais

6.57 Quais são as diferenças entre os métodos "de cima para baixo" e "de baixo para cima" de obtenção de nanomateriais?

6.58 Descreva a estrutura de um nanofio e como ele conduz eletricidade.

6.59 Uma suspensão de pontos quânticos fluoresce em 580,8 nm. Qual é a cor da amostra e qual é o diâmetro médio dos pontos quânticos?

6.60 Uma suspensão de pontos quânticos fluoresce em 490,1 nm. Qual é a cor da amostra e qual é o diâmetro médio dos pontos quânticos?

6.61 O princípio da incerteza é desprezível para objetos macroscópicos. As propriedades das nanopartículas, porém, podem ser diferentes das partículas maiores devido aos fenômenos quantomecânicos. Calcule a incerteza mínima da velocidade de um elétron confinado em uma nanopartícula cujo diâmetro é 200. nm e compare-a com a incerteza da velocidade de uma partícula confinada em um fio de comprimento igual a 1,00 mm.

6.62 (a) Calcule a incerteza mínima da velocidade de um íon Li^+ confinado em uma nanopartícula cujo diâmetro é 200 nm formada por um composto de lítio no qual os íons lítio podem se mover em temperaturas elevadas. (b) Qual poderia ser medida com maior acurácia em uma nanopartícula, a velocidade de um elétron (veja o Exercício 6.61) ou a velocidade de um íon Li^+?

6.63 Um elétron confinado em uma nanopartícula pode ser imaginado como uma partícula de massa m_e confinada em uma caixa cúbica de lado *L*. Os níveis de energia dos elétrons são

$$E = \frac{h^2}{8m_eL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

(a) Escreva expressões para os três níveis de energia mais baixos. Quais desses níveis são degenerados? (b) Dê, para os níveis degenerados, os números quânticos que correspondem a cada nível.

6.64 O buckminsterfullereno é uma forma de carbono com moléculas quase esféricas compostas por 60 átomos de carbono (veja a Seção 15.12). O interior de uma molécula C_{60} tem diâmetro de cerca de 0,7 nm e está sendo usado como um recipiente para átomos e moléculas. Suponha que o buckminsterfullereno está sendo usado para transportar hidrogênio molecular. Pode-se considerá-lo como um cubo de aresta igual a 0,7 nm e o hidrogênio como uma massa pontual. Que energia deve uma molécula de hidrogênio que está dentro de uma molécula C_{60} receber para se excitar do nível de energia mais baixo até (a) o segundo nível de energia; (b) o terceiro nível de energia? (Veja o Exercício 6.63.)

Exercícios integrados

6.65 O silício sólido reage com hidróxido de sódio fundido e gás oxigênio em temperaturas elevadas para formar Na_2SiO_3 sólido, água (gás) e dióxido de carbono. Escreva a equação balanceada da reação.

6.66 O carbeto de alumínio é considerado um carbeto covalente. Ele reage, porém, com água, como fazem os carbetos iônicos, para produzir hidróxido de alumínio sólido e o gás metano, CH_4. Escreva a equação balanceada da reação.

6.67 Qual é a massa total (a) dos elétrons e (b) dos prótons de um bloco da cerâmica ZrO_2 de massa igual a 15,0 kg?

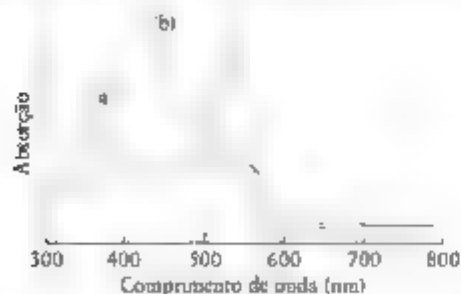
6.68 Qual é a massa total (a) dos elétrons e (b) dos prótons de um bloco da cerâmica $BaTiO_3$ de massa igual a 12,0 kg?

6.69 O óxido de zinco é um semicondutor. Sua condutividade aumenta quando ele é aquecido no vácuo e diminui quando é aquecido em oxigênio. Explique essas observações.

6.70 A superfície do vidro contém muitos grupos —OH ligados aos átomos de silício de SiO_2, o componente principal do vidro. Se o vidro é tratado com $Si(CH_3)_3Cl$ (cloro-trimetil-silano), ocorre uma reação de eliminação de HCl e ligação do átomo de silício ao átomo de oxigênio.

$$\text{(superfície do vidro)—OH} + Si(CH_3)_3Cl \longrightarrow \text{(superfície do vidro)—OSi}(CH_3)_3 + HCl$$

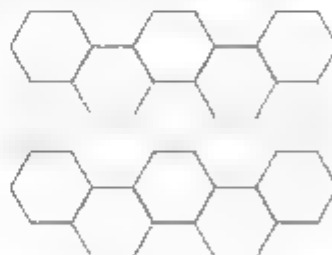
Como este arranjo afeta a interação de líquidos com a superfície do vidro?

6.71 Abaixo estão dois gráficos de *absorção*. Um foi obtido de uma solução de um corante orgânico e o outro de uma suspensão de um ponto quântico. Qual é qual? Explique seu raciocínio.

6.72 Os diodos emissores de luz (LEDs) contêm junções p-n. O circuito de um LED é construído de modo que os elétrons da fonte de eletricidade entrem na banda de condução do lado do tipo p. Ao fluir, os elétrons são jogados na banda de condução do lado do tipo p, que pode acumular mais elétrons porque os elétrons já ocupam os níveis de energia mais altos na banda do lado n. Após ocupar a banda de alta energia do lado do tipo p, porém, os elétrons caem nos níveis de energia mais baixa, exceto se eles estiverem completos. Quando essa transição ocorre, energia é liberada na forma de luz. (a) Explique, em termos do movimento dos elétrons, por que um LED não pode ser feito pela junção de silício puro e silício dopado com fósforo. (b) Se a direção do circuito do LED fosse invertida, para que os elétrons fluíssem da fonte diretamente para o lado do tipo p da junção p-n, para onde iriam os elétrons ao entrar na junção p-n? (Em outras palavras, diga que bandas receberiam os elétrons e se os elétrons poderiam fluir para outras bandas.) (c) Você esperaria que o LED emitisse luz se ele fosse colocado no circuito invertido descrito na parte (b)? Explique sua resposta.

Ligações com a química

6.73 As estruturas pequenas como as esferas e tubos formados por átomos de carbono são a base, em grande parte, do campo da nanotecnologia. O nitreto de boro forma estruturas semelhantes.

(a) Qual é a hibridação dos átomos de carbono nos nanotubos de carbono e dos átomos de nitrogênio nos nanotubos de nitreto de boro?

(b) Um nanotubo de carbono simples é feito com uma folha parecida com uma camada de grafita (semelhante a telas de galinheiro) enrolada e ligada a si mesma. Quantos hexágonos devem ser ligados (os hexágonos coloridos do desenho abaixo) em torno da circunferência de um nanotubo para formar um tubo de aproximadamente 1,3 nm de diâmetro? O diagrama mostra a orientação dos hexágonos com respeito à curvatura do nanotubo. A distância C—C nos nanotubos de carbono é 142 pm.

(c) O buckminsterfullereno, C_{60}, pode ser hidrogenado, mas, até hoje, um composto com a fórmula $C_{60}H_{60}$ não foi preparado. A forma mais hidrogenada conhecida é $C_{60}H_{36}$. Sugira uma explicação de por que a hidrogenação para neste ponto. Veja a Seção 15.12.

(d) O nitreto de boro pode formar nanotubos, mas não forma esferas semelhantes ao buckminsterfullereno. Sugira uma razão para isso.

(e) Na forma cristalina cúbica, os átomos de nitrogênio de BN formam uma célula unitária cúbica de face centrada na qual metade dos interstícios tetraédricos é ocupada por átomos de B (se todos os átomos de B e de N fossem substituídos por átomos de carbono, resultaria uma estrutura tipo diamante). Calcule a densidade do BN cúbico se o comprimento da aresta da célula unitária é 361,5 pm.

(f) A densidade do BN hexagonal é 2,29 g·cm^{-3}. Que forma é favorecida em temperaturas elevadas, hexagonal ou cúbica?

Termodinâmica: A Primeira Lei

Quais são as idéias importantes? O calor e o trabalho são formas equivalentes de transferir energia de um sistema para sua vizinhança. A energia total de um sistema isolado é constante. A variação de entalpia que acompanha um processo é igual ao calor liberado sob pressão constante.

Por que precisamos estudar este assunto? As leis da termodinâmica governam a química. Elas explicam por que as reações ocorrem e permitem a predição do calor que elas liberam e o trabalho que podem executar. A termodinâmica tem um papel importante em todos os aspectos de nossa vida. Assim, por exemplo, o calor liberado na queima de combustíveis é usado para comparar o valor do combustível. Da mesma forma, a energia liberada pelos alimentos industrializados é registrada nos rótulos. O conteúdo deste capítulo fornece os fundamentos dos capítulos seguintes, em particular o Capítulo 8, que trata da força motriz das reações químicas.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo pressupõe o conhecimento do conceito de energia (Seção A), da estequiometria (Seções L e M) e da lei dos gases ideais (Capítulo 4). Algumas das explicações utilizam as forças intermoleculares (Seções 4.12 e 5.1-5.6). O material desenvolve a introdução das ligações iônicas (Seções 2.3-2.4) e das energias de ligação (Seções 2.14-2.15).

A energia está na base da civilização. Usamos energia, a cada dia, em suas várias formas para sustentar a vida, para ficar suficientemente quente ou frio, para nos movermos e para pensar. Todos esses processos envolvem a liberação, a absorção, a transferência ou a conversão de energia. Um imenso esforço global está se desenvolvendo para encontrar novas fontes de energia, para usar a energia disponível de maneira mais eficiente e para conservar seu uso. O acesso à energia é um dos problemas principais que afetam a Humanidade, porque muita coisa depende disso.

Ponto para pensar: Será que você pode identificar uma atividade humana que não utilize energia?

O estudo das transformações da energia de uma forma para outra chama-se **termodinâmica**. A *primeira lei da termodinâmica*, que veremos neste capítulo, preocupa-se em acompanhar as variações de energia e permite o cálculo da quantidade de calor que uma reação produz. A *segunda lei da termodinâmica*, que é assunto do Capítulo 8, explica por que algumas reações químicas ocorrem, mas outras não. Ambas as leis são o resultado de experimentos com a matéria e são independentes de qualquer modelo que leve em conta a estrutura microscópica da matéria — você pode usar a termodinâmica mesmo se não acredita na existência de átomos! Entretanto, é possível interpretar ambas as leis em termos de modelos baseados no comportamento dos átomos e moléculas e, assim, aprofundar nossa compreensão das propriedades da matéria. A ligação entre as propriedades dos átomos e as do grosso da matéria é a **termodinâmica estatística**, a interpretação das leis da termodinâmica em termos do comportamento médio do grande número de átomos e moléculas que formam uma amostra típica.

SISTEMAS, ESTADOS E ENERGIA

Dois conceitos fundamentais da termodinâmica são *calor* e *trabalho*. Antigamente, o calor era entendido como um fluido chamado de *calórico*, que fluía de uma substância quente para outra, mais fria. O engenheiro francês Sadi Carnot (Fig. 7.1), que ajudou a estabelecer as bases da termodinâmica, acreditava que o trabalho resultava do fluxo de calórico, como a água que gira um moinho de água. Alguns resultados de Carnot ainda sobrevivem, mas sabemos que o calórico é um mito. Cerca de 25 anos depois de Carnot ter proposto suas idéias, no começo do século XIX, o físico inglês James Joule (Fig. 7.2) mostrou que calor

FIGURA 7.1 Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832).

FIGURA 7.2 James Prescott Joule (1818-1889).

e trabalho são duas formas de energia. Estudaremos primeiro, neste capítulo, o trabalho e depois o calor, e veremos que o calor não é uma substância que flui.

7.1 Sistemas

FIGURA 7.3 O sistema é a amostra ou a mistura de reação na qual estamos interessados. Fora do sistema, está a vizinhança. O conjunto sistema e vizinhança é, às vezes, chamado de universo.

Estudamos, na termodinâmica, como a energia pode ser transformada de uma forma para outra e transferida de um lugar a outro. A eletricidade, por exemplo, pode ser gerada em uma usina de força e ser usada em uma fábrica a grande distância. Os alimentos podem ser digeridos em seu estômago e a energia produzida ser usada em sua cabeça. Para acompanhar a energia, dividimos o mundo, por conveniência, em duas partes. A região na qual estamos interessados, que pode ser, por exemplo, um recipiente contendo um gás, um béquer de ácido ou uma fibra de músculo, é chamada de **sistema** (Fig. 7.3). Tudo o mais, como, por exemplo, o banho-maria em que a mistura de reação está imersa, é chamado de **vizinhança**. A vizinhança inclui a área onde fazemos observações sobre a energia transferida para o sistema ou retirada do sistema. O sistema e a vizinhança formam o universo, porém, com frequência, a parte do universo que é afetada em um processo é formada pela amostra, o vaso que a contém e um banho de água. Nestes casos, que incluem a maior parte dos processos deste livro, teremos de medir mudanças somente na amostra e em sua vizinhança imediata.

Um sistema pode ser aberto, fechado ou isolado (Fig. 7.4). Um **sistema aberto** pode trocar matéria e energia com a vizinhança. São exemplos de sistemas abertos os motores de automóveis e o corpo humano. Um **sistema fechado** tem uma quantidade fixa de matéria, mas pode trocar energia com a vizinhança. São exemplos de sistemas fechados as bolsas de gelo usadas no tratamento de lesões de atletas. Um **sistema isolado** não tem contato com a vizinhança. Podemos imaginar um sistema isolado como completamente selado por paredes isolantes térmicas. Uma boa aproximação de sistema isolado é o café quente dentro de uma garrafa térmica.

Aberto Fechado Isolado

FIGURA 7.4 Podemos classificar qualquer sistema segundo suas interações com a vizinhança. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um sistema fechado pode trocar energia, mas não matéria. Um sistema isolado não pode trocar matéria nem energia.

> ***Em termodinâmica, o universo é formado por um sistema e sua vizinhança. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um sistema fechado só pode trocar energia. Um sistema isolado não pode trocar nada.***

7.2 Trabalho e energia

A propriedade mais fundamental da termodinâmica – porque ela fornece a base da definição dos conceitos principais – é o **trabalho**, isto é, o movimento contra uma força oposta (Seção A). Todas as formas de trabalho podem ser consideradas como equivalentes ao trabalho efetuado quando um peso é levantado contra a força da gravidade. A reação química em uma bateria realiza trabalho quando empurra uma corrente elétrica em um circuito. O gás em um cilindro – a mistura de gases quentes de um motor de automóvel, por exemplo – realiza trabalho ao empurrar o pistão. Podemos identificar um processo que realiza trabalho observando se, pelo menos em princípio, ele é capaz de levantar um peso. A expansão

de um gás, por exemplo, pode ser usada para levantar um peso, porque o pistão pode estar ligado ao peso. A corrente elétrica produzida por uma bateria pode ser usada para levantar um peso se o circuito inclui um motor elétrico.

O trabalho necessário para mover um objeto até uma certa distância, contra uma força que se opõe, é calculado multiplicando-se a força pela distância:

$$\text{Trabalho} = \text{força} \times \text{distância} \quad (1)$$

Como vimos na Seção A, a unidade de trabalho e, portanto, de energia que usamos é o joule, J, com $1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}}$. Esta unidade está coerente com a Eq. 1, porque a força é medida em newtons ($1\ \mathrm{N} = 1\ \mathrm{kg{\cdot}m{\cdot}s^{-2}}$), logo, a unidade de força × distância é $\mathrm{kg{\cdot}m{\cdot}s^{-2}} \times \mathrm{m} = \mathrm{kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}}$ ou J.

Energia é a capacidade de um sistema de executar um trabalho e, em última análise, levantar um peso. Se um sistema pode executar muito trabalho, dizemos que ele tem muita energia. Um gás quente comprimido pode executar mais trabalho do que o mesmo gás após ter se expandido e esfriado, e, por isso, dizemos que ele possui mais energia no início do processo. Quando um sistema executa trabalho na vizinhança, sua capacidade de executar trabalho se reduz e dizemos que sua energia diminuiu. Se executamos trabalho em um sistema, como ao esticar uma mola, aumentamos sua capacidade de executar trabalho e, portanto, podemos dizer que sua energia aumentou.

Na termodinâmica, seu conteúdo total de energia é chamado de **energia interna**, U. Não podemos medir o valor absoluto da energia interna de um sistema porque ele inclui as energias de todos os átomos, de seus elétrons e dos componentes dos núcleos. O melhor que podemos fazer é medir as variações de energia. Se um sistema realiza um trabalho de 15 J, por exemplo, ele consumiu uma parte da energia armazenada e dizemos que sua energia interna diminuiu 15 J, e escrevemos $\Delta U = -15$ J. Na termodinâmica, o símbolo ΔX significa uma diferença na propriedade X:

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}} \quad (2)$$

Um valor *negativo* de ΔX, como em $\Delta U = -15$ J, significa que o valor de X diminuiu.

Uma nota em boa prática: Exceto em casos especiais, especificaremos sempre o sinal de ΔU (e de outros ΔX), mesmo quando positivo. Assim, se a energia interna aumenta 15 J durante uma mudança, escreveremos $\Delta U = +15$ J, e não $\Delta U = 15$ J, simplesmente.

Quando realizamos trabalho *contra* um sistema (e, novamente, não ocorrem outras mudanças), sua energia interna aumenta. A compressão de um gás dentro de um recipiente termicamente isolado aumenta sua energia interna, porque um gás quente comprimido pode realizar mais trabalho do que um gás descomprimido e mais frio. O ato de esticar transfere energia para uma mola e, quando totalmente esticada, ela pode realizar mais trabalho do que no início do processo. Fazer passar uma corrente elétrica por um sistema também é realizar trabalho contra ele, o que fazemos quando carregamos uma bateria.

Usamos o símbolo w para representar a energia transferida a um sistema pelo trabalho realizado e, *desde que nenhum outro tipo de transferência de energia esteja ocorrendo*, escrevemos $\Delta U = w$. Se a energia é transferida *para* um sistema como trabalho, a energia interna do sistema aumenta e w é positivo. Se a energia *deixa* o sistema como trabalho (por exemplo, permitindo que o gás se expanda novamente), a energia interna do sistema diminui e w é negativo. Por exemplo, se um sistema executa 40 J de trabalho, $w = -40$ J e $\Delta U = -40$ J.

> ***Trabalho é a transferência de energia para um sistema por um processo equivalente ao aumento ou ao abaixamento de um peso. Para o trabalho executado sobre um sistema, w é positivo, e para trabalho executado pelo sistema, w é negativo. A energia interna de um sistema pode ser alterada pela realização de trabalho: $\Delta U = w$.***

7.3 Trabalho de expansão

Um sistema pode realizar dois tipos de trabalho. O primeiro é o **trabalho de expansão**, o trabalho provocado por uma mudança no volume de um sistema. Um gás que se expande em um cilindro dotado de um pistão empurra a atmosfera e, portanto, executa trabalho. O segundo tipo de trabalho é um **trabalho de não expansão**, isto é, um trabalho que não

TABELA 7.1 Variedades de trabalho

Tipo de trabalho	w	Comentário	Unidades*
expansão	$-P_{ext}\Delta V$	P_{ext} é a pressão externa	Pa
		ΔV é a mudança de volume	m
extensão	$f\Delta l$	f é a tensão	N
		Δl é a mudança de comprimento	m
levantamento de peso	$mg\Delta h$	m é a massa	kg
		g é a aceleração da queda livre	$m\ s^{-2}$
		Δh é a mudança de altura	m
elétrico	$\phi\Delta q$	ϕ é o potencial elétrico	V
		Δq é a variação da carga	C
expansão da superfície	$\gamma\Delta A$	γ é a tensão superficial	N·m
		ΔA é a mudança de área	m^2

*Para o trabalho em joules (J). Observe que 1 N·m = 1 J e que 1 V·C = 1 J.

FIGURA 7.5 Um sistema executa trabalho quando se expande contra uma pressão externa. (a) Um gás em um cilindro com um pistão preso. (b) O pistão é liberado e (desde que a pressão do gás seja superior à pressão externa, P_{ext}) o gás se expande contra a pressão P_{ext}. O trabalho realizado é proporcional à P_{ext} e à variação de volume, ΔV, que o sistema experimenta.

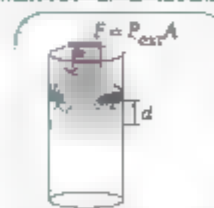
envolve variação de volume. Uma reação química em uma bateria executa trabalho de não expansão quando provoca um fluxo de corrente elétrica e nossos corpos executam trabalho quando se movem. A Tabela 7.1 lista alguns tipos de trabalho que os sistemas podem executar.

Veremos, primeiro, o trabalho de expansão realizado por um sistema formado por um gás em um cilindro. A pressão externa que age na face externa do pistão fornece a força que se opõe à expansão. Suponhamos que a pressão externa é constante, como ocorre quando a atmosfera pressiona o pistão (Fig. 7.5). Precisamos descobrir como o trabalho executado, quando o sistema se expande pelo volume ΔV, se relaciona com a pressão externa, P_{ext}.

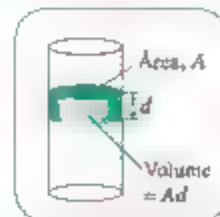
COMO FAZEMOS ISSO?

Relacionamos pressão com o trabalho de expansão em pressão constante, levando em conta que a pressão é a força aplicada dividida pela área em que ela é aplicada, $P = F/A$ (Seção 4.2). Portanto, a força que se opõe à expansão é o produto da pressão que atua no lado externo do pistão, P_{ext}, pela área do pistão ($F = P_{ext}A$). O trabalho necessário para levar o pistão a uma distância d é, portanto:

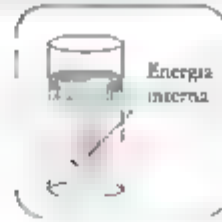
De trabalho = força × distância,

$$\text{Trabalho} = P_{ext}A \times d$$

Porém, o produto da área pelo deslocamento é igual à variação do volume da amostra:

De volume = área × altura,

$$A \times d = \Delta V$$

Portanto, o trabalho realizado na expansão do gás é $P_{ex}\Delta V$. Agora, vamos acertar os sinais segundo nossa convenção. Quando um sistema se expande, ele perde energia como trabalho, ou, em outras palavras, se ΔV é positivo (uma expansão), w é negativo. Portanto,

Da convenção de sinais,

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

Vimos que o trabalho de expansão pelo volume ΔV contra uma pressão externa constante P_{ext} é

$$w = -P_{ext}\Delta V \qquad (3)^*$$

Essa expressão aplica-se a todos os sistemas. Em um gás, o processo é mais fácil de visualizar, mas a expressão também se aplica à expansão de líquidos e sólidos. Entretanto, a Eq. 3 *só é aplicável quando a pressão externa é constante* durante a expansão.

O que essa equação nos diz? O sinal negativo da Eq. 3 nos diz que a energia interna do sistema diminui porque parte da energia é perdida como trabalho quando o sistema se expande. O fator P_{ext} nos diz que mais trabalho tem de ser executado pelo sistema quando a pressão externa (que é responsável pela força em oposição) é alta. O fator ΔV nos diz que, para uma dada pressão externa, mais trabalho tem de ser executado quando o sistema se expande muito do que quando ele se expande pouco.

Em unidades SI, a pressão externa é expressa em pascals ($1\ Pa = 1\ kg{\cdot}m^{-1}{\cdot}s^{-2}$, Seção 4.2) e a variação de volume, em metros cúbicos (m^3). O produto de 1 Pa e 1 m^3 é

$$1\ Pa{\cdot}m^3 = 1\ kg{\cdot}m^{-1}{\cdot}s^{-2} \times 1\ m^3 = 1\ kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2} = 1\ J$$

Portanto, se trabalhamos em pascals e metros cúbicos, o trabalho é dado em joules. Entretanto, poderíamos querer expressar a pressão em atmosferas e o volume em litros. Neste caso, pode ser necessário converter a resposta (em litro-atmosferas) para joules. O fator de conversão é obtido levando-se em conta que $1\ L = 10^{-3}\ m^3$ e $1\ atm = 101{,}325\ Pa$, exatamente, e, portanto,

$$1\ L{\cdot}atm = 10^{-3}\ m^3 \times 101\ 325\ Pa = 101{,}325\ Pa{\cdot}m^3 = 101{,}325\ J \text{ (exatamente)}$$

Se a pressão externa é 0 ($P_{ext} = 0$, o vácuo), a Eq. 3 afirma que $w = 0$, isto é, *um sistema não realiza trabalho de expansão quando se expande no vácuo*, porque não existem forças que se oponham. Você não realiza trabalho empurrando alguma coisa quando não há resistência. A expansão contra a pressão zero é chamada de **expansão livre**.

EXEMPLO 7.1

Cálculo do trabalho realizado quando um gás se expande

Suponha que um gás sofra uma expansão de 500. mL (0,500 L) contra uma pressão de 1,20 atm e não houve troca de calor com a vizinhança durante a expansão. (a) Qual foi o trabalho realizado na expansão? (b) Qual foi a mudança de energia interna do sistema?

Antecipe Como o sistema executa trabalho, esperamos que w e, portanto, ΔU sejam negativos, o que significa que o sistema perdeu energia.

PLANEJE Usamos a Eq. 3 para calcular o trabalho e depois convertemos litro-atmosferas em joules.

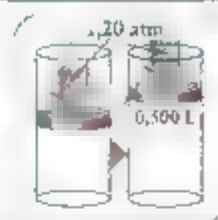
O que devemos supor? Que a única energia trocada com a vizinhança é o trabalho de expansão.

Continua →

EXEMPLO 7.1 Continuação

RESOLVA

(a) De $w = -P_{ex}\Delta V$,

$$w = -(1{,}20\ \text{atm}) \times (0{,}500\ \text{L}) = -0{,}600\ \text{L}\cdot\text{atm}$$

Converta em joules, usando $1\ \text{L}\cdot\text{atm} = 101{,}325\ \text{J}$

$$w = -(0{,}600\ \text{L}\cdot\text{atm}) \times \frac{101{,}325\ \text{J}}{1\ \text{L}\cdot\text{atm}} = -60{,}8\ \text{J}$$

(b) Como não há transferência de energia como calor,

$$\Delta U = -60{,}8\ \text{J}$$

Avalie O sinal negativo em $w = -60{,}8$ J significa que a energia interna diminuiu 60,8 J durante a expansão do gás e que o sistema realizou 60,8 kJ de trabalho contra a vizinhança (e que não há outras mudanças).

Teste 7.1A A água expande-se ao congelar. Quanto trabalho uma amostra de 100 g de água realiza ao congelar em 0°C e estourar um cano de água que exerce a pressão oposta de 1.070 atm? As densidades da água e do gelo, em 0°C, são 1,00 e 0,92 g·cm^{-3}, respectivamente.

[*Resposta:* −0,9 kJ]

Teste 7.1B Os gases se expandem, nos quatro cilindros de um motor de automóvel, de 0,22 L a 2,2 L durante um ciclo de ignição. Imaginando que o virabrequim exerça uma força constante equivalente à pressão de 9,60 atm sobre os gases, qual é o trabalho realizado pelo motor em um ciclo?

Para calcular o trabalho executado por um gás que se expande contra uma pressão externa que se *altera* é preciso conhecer como, exatamente, a pressão muda durante o processo de expansão. Veremos, em particular, o caso muito importante da expansão "reversível" de um gás ideal. Na linguagem comum, um processo reversível é aquele que pode ocorrer em qualquer direção. Este uso comum é refinado na ciência: na termodinâmica, um processo reversível é aquele que pode ser revertido por uma mudança *infinitamente pequena* (uma mudança *infinitesimal*) de uma variável. Por exemplo, se a pressão externa é exatamente igual à pressão do gás no sistema, o pistão não se move. Se a pressão externa aumentar uma quantidade infinitesimal, o pistão se move para dentro. Se, porém, a pressão externa diminuir uma quantidade infinitesimal, o pistão se move para fora. A expansão contra uma pressão externa que difere da pressão do sistema por um valor finito (mensurável) é um processo irreversível, no sentido de que uma mudança infinitesimal de pressão externa não inverte a direção do movimento do pistão. Por exemplo, se a pressão do sistema é 2,0 atm em um determinado momento da expansão e a pressão externa é 1,0 atm, então, uma mudança infinitesimal nesta última não converte expansão em compressão. Os processos reversíveis são da maior importância na termodinâmica porque, como veremos, o trabalho que um sistema pode executar é máximo em um processo reversível.

Ponto para pensar: Como você pode garantir que uma bateria elétrica produza uma corrente elétrica reversivelmente?

O tipo mais simples de mudança reversível que podemos considerar é a expansão isotérmica (a temperatura constante), reversível, de um gás ideal. Podemos manter constante a temperatura, garantindo o contato térmico do sistema com um banho de água em temperatura constante durante toda a expansão. Em uma expansão isotérmica, a pressão do gás diminui à medida que ele se expande (lei de Boyle), logo, para que a expansão isotérmica seja reversível, a pressão externa deve reduzir-se gradualmente com a variação de volume (Fig. 7.6). Para calcular o trabalho, temos que levar em conta a redução gradual na pressão externa e, em consequência, a força contrária que muda.

FIGURA 7.6 Quando um gás se expande reversivelmente, a pressão externa se iguala à pressão do gás em cada estágio da expansão. Esse arranjo (quando as etapas correspondentes ao aumento no volume são infinitesimais) realiza o trabalho máximo (a área sob a curva).

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular o trabalho da expansão reversível e isotérmica de um gás, temos de usar o cálculo integral, começando pela Eq. 3 escrita para uma variação infinitesimal de volume, dV:

$$dw = -P_{ext}dV$$

Como a pressão externa é igual à pressão do gás, P, durante toda a expansão reversível, podemos escrever $P_{ext} = P$, e a expressão para dw torna-se

$$dw = -PdV$$

Em cada etapa do processo, a pressão do gás relaciona-se com o volume pela lei dos gases ideais, $PV = nRT$, e podemos substituir P por nRT/V:

De $dw = -PdV$ e $P = nRT/V$,

$$dw = -\frac{nRT}{V}dV$$

O trabalho total realizado é a soma (integral) dessas contribuições infinitesimais quando o volume muda do valor inicial até o estado final. Isto é, temos de integrar dw do volume inicial ao final, com nRT constante (porque a mudança é isotérmica):

De $w = \int dw$, com nRT constante,

$$w = -nRT\int_{V_{inicial}}^{V_{final}}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_{final}}{V_{inicial}}$$

A linha final fez uso da integral padrão

$$\int\frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

e, então, $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$.

Vimos que, no caso de um gás ideal, o trabalho da expansão isotérmica reversível do volume $V_{inicial}$ até o volume V_{final} é

$$w = -nRT\ln\frac{V_{final}}{V_{inicial}} \quad (4)^*$$

em que n é a quantidade de gás (em mols) no recipiente e T é a temperatura. Um modo de visualizar a Eq. 4 é observar que, fora o sinal, o trabalho executado pelo sistema em expansão é igual à *área* sob a isoterma do gás ideal entre os volumes inicial e final (Fig. 7.7).

FIGURA 7.7 O trabalho realizado pelo sistema é igual à área sob a curva do gráfico de pressão externa em função do volume. O trabalho feito contra o sistema é igual à área com o sinal invertido.

O que esta equação nos diz? Para um dado volume inicial e um final, mais trabalho é feito quando a temperatura é alta do que quando ela é baixa. Para um dado volume e quantidade de moléculas, uma temperatura alta corresponde a uma pressão alta de gás e a expansão se dá contra uma força oposta maior, logo deve executar mais trabalho. Mais trabalho é executado se o volume final é muito maior do que o volume inicial.

Se a pressão externa aumentasse infinitesimalmente em qualquer momento da expansão, o pistão iria mover-se para dentro e não para fora. Logo, o trabalho executado durante a expansão reversível de um gás é o trabalho de expansão máximo possível.

Ponto para pensar Como você pode obter o máximo de trabalho de uma bateria elétrica?

EXEMPLO 7.2

Cálculo do trabalho de expansão isotérmica

Um pistão confina 0,100 mol de Ar(g) em um volume de 1,00 L em 25°C. Dois experimentos são feitos. (a) O gás expande-se até 2,00 L contra a pressão constante de 1,00 atm. (b) O gás expande-se reversível e isotermicamente até o mesmo volume final. Que processo executa mais trabalho?

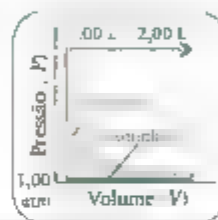
Antecipe: Desde que os estados inicial e final sejam os mesmos, uma mudança reversível sempre executa mais trabalho do que uma mudança irreversível, logo, deveríamos esperar que no segundo experimento produza-se mais trabalho, correspondendo a um valor de w mais negativo (porque mais energia é perdida pelo sistema).

PLANEJE Para a expansão contra uma pressão externa constante usamos a Eq. 3 e para a expansão reversível, a Eq. 4.

O que deveríamos levar em conta? Que o gás é ideal.

RESOLVA

(a) Caminho irreversível: Pela Eq. 3, $w = -P_{ex}\Delta V$, e convertendo em joules,

$$w = -(1{,}00 \text{ atm}) \times (1{,}00 \text{ L})$$
$$= -1{,}00 \times 1{,}00 \text{ L·atm} \times \frac{101{,}325 \text{ J}}{1 \text{ L·atm}} = -101 \text{ J}$$

(b) Caminho reversível: Pela Eq. 4, $w = -nRT \ln(V_{final}/V_{inicial})$,

$$w = -(0{,}100 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times \ln \frac{2{,}00 \text{ L}}{1{,}00 \text{ L}}$$
$$= -172 \text{ J}$$

Avalie Vemos que o gás executa mais trabalho no processo reversível, como esperado.

Teste 7.2A Um cilindro de volume 2,00 L contém 0,100 mol de He(g) em 30°C. Que processo executa mais trabalho sobre o sistema, permitir que o gás se comprima isotermicamente até 1,00 L com a pressão externa constante de 5,00 atm ou permitir que o gás se comprima reversível e isotermicamente até o mesmo volume final?

[*Resposta:* Compressão reversível]

Teste 7.2B Um cilindro de volume 2,00 L contém 1,00 mol de He(g) em 30°C. Que processo executa mais trabalho sobre a vizinhança, permitir que o gás se expanda isotermicamente até 4,00 L contra uma pressão externa constante de 1,00 atm ou permitir que o gás se expanda reversível e isotermicamente até o mesmo volume final?

A variação de energia interna é a mesma, independentemente do caminho entre os mesmos estados inicial e final. No processo irreversível, entretanto, uma parte do potencial do sistema em executar trabalho se perde porque a pressão oposta é inferior ao máximo possível em cada momento da expansão.

O trabalho realizado por qualquer sistema sobre a vizinhança durante uma expansão contra uma pressão constante é calculado pela Eq. 3. No caso da expansão isotérmica e reversível de um gás ideal, o trabalho é calculado pela Eq. 4. Um processo reversível é um processo que pode ser invertido pela variação infinitesimal de uma variável.

FIGURA 7.9 A reação endotérmica entre o tiocianato de amônio, NH_4SCN, e o hidróxido de bário octa-hidratado, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ absorve uma grande quantidade de calor e pode provocar o congelamento do vapor de água na parte externa do bécher.

de distinguir entre dois tipos de paredes que podem separar o sistema e sua vizinhança. Se as paredes são isolantes térmicos, o calor não pode atravessá-las mesmo se houver uma diferença de temperatura entre os dois lados da parede. As paredes de uma garrafa térmica são uma boa aproximação porque o vácuo entre elas não permite a condução de energia por moléculas entre as paredes e as superfícies cobertas de prata cortam a transferência de energia por radiação. O termo técnico usado para uma parede que é um isolante térmico é **parede adiabática** (do grego para "que não passa por"). Um sistema com paredes adiabáticas não é necessariamente um sistema isolado: a energia pode ser transferida de fora para dentro de um recipiente, ou vice-versa, na forma de trabalho. Em um sistema adiabático fechado, $\Delta U = w$. **Paredes diatérmicas** permitem a transferência de energia na forma de calor.

Se o sistema não perde energia na forma de trabalho, o influxo de energia pelas paredes de um recipiente diatérmico aumenta a temperatura do sistema, logo o acompanhamento da mudança de temperatura é um modo de medir o calor transferido e, portanto, inferir a mudança da energia interna. Para converter uma mudança de temperatura em energia, precisamos conhecer a **capacidade calorífica**, C, isto é, a razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura que ele provoca:

$$\text{Capacidade calorífica} = \frac{\text{calor fornecido}}{\text{aumento de temperatura}} \qquad \text{isto é,} \qquad C = \frac{q}{\Delta T} \qquad (5a)$$

Uma grande capacidade calorífica significa que uma dada quantidade de calor produz um pequeno aumento de temperatura. Uma pequena capacidade calorífica significa que mesmo uma pequena quantidade de energia transferida na forma de calor produz um grande aumento de temperatura. Conhecida a capacidade calorífica, pode-se medir a variação de temperatura, ΔT, do sistema e, então, calcular o calor fornecido usando a Eq. 5a na forma

$$q = C\Delta T \qquad (5b)$$

A capacidade calorífica é uma propriedade extensiva: quanto maior for a amostra, mais calor é necessário para aumentar sua temperatura e, portanto, maior sua capacidade calorífica (Fig. 7.10). É comum, portanto, registrar a **capacidade calorífica específica** (frequentemente chamada de "calor específico"), C_s, que é a capacidade calorífica dividida pela massa da amostra ($C_s = C/m$), ou a **capacidade calorífica molar**, C_m, que é a capacidade calorífica dividida pela quantidade (em mols) da amostra ($C_m = C/n$). Por exemplo, a capacidade calorífica específica da água líquida é 4,18 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$, ou 4,18 $J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$, e sua capacidade calorífica molar é 75 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$.

Podemos calcular a capacidade calorífica de uma substância a partir de sua massa e sua capacidade calorífica específica usando a expressão $C = m \times C_s$. Se conhecemos a massa de uma substância, sua capacidade calorífica específica e o aumento de temperatura que ocorre em um processo, a energia dada à substância na forma de calor é

$$q = C\Delta T = mC_s\Delta T \qquad (6a)$$

Podemos usar uma expressão semelhante, $C = n \times C_m$, para a capacidade calorífica molar de uma substância e escrever

$$q = nC_m\Delta T \qquad (6b)$$

FIGURA 7.10 A capacidade calorífica de um objeto determina a mudança de temperatura produzida pela transferência de uma dada quantidade de calor: um objeto com grande capacidade calorífica requer muito calor para que ocorra um determinado aumento de temperatura. Como a capacidade calorífica é uma propriedade extensiva, um objeto grande (parte inferior da ilustração) tem capacidade calorífica maior do que um objeto pequeno (parte superior) feito com o mesmo material. A capacidade calorífica também depende, em geral, da temperatura.

Essas expressões podem ser rearranjadas para o cálculo da capacidade calorífica específica ou molar a partir do aumento de temperatura provocado por uma dada quantidade de calor. Um ponto a notar é que a capacidade calorífica específica de uma solução diluída é normalmente igualada à do solvente puro (comumente água). A Tabela 7.2 lista as capacidades caloríficas específicas e molares de algumas substâncias comuns.

Ponto para pensar: A capacidade calorífica do chumbo é muito superior à do diamante na temperatura normal. Será que você pode achar uma razão para isso?

EXEMPLO 7.3

Cálculo do calor necessário para aumentar a temperatura

Calcule o calor necessário para aumentar a temperatura de (a) 100. g de água, (b) 2,00 mol de $H_2O(l)$ de 20.°C a partir da temperatura normal.

Antecipe Como a massa molar da água é de cerca de 18 $g\cdot mol^{-1}$, 100 g de água é maior do que 2,00 mol de H_2O; logo, espera-se que mais calor seja necessário em (a) do que em (b).

TABELA 7.2 Capacidades caloríficas específicas e molares de materiais comuns*

Material	Capacidade calorífica específica ($J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$)	Capacidade calorífica molar ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)
ar	1,01	—
benzeno	1,05	136
latão	0,37	—
cobre	0,38	33
etanol	2,42	111
vidro (Pyrex)	0,78	—
granito	0,80	—
mármore	0,84	—
polietileno	2,3	—
aço inoxidável	0,51	—
água: sólido	2,03	37
líquido	4,184	75
vapor	2,01	34

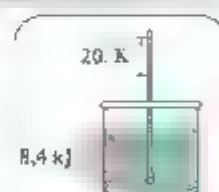
*Outros dados estão disponíveis nos Apêndices 2A e 2D. Os dados apresentados pressupõem pressão constante. As capacidades caloríficas específicas usam, comumente, unidades em graus Celsius e as capacidades caloríficas molares usam kelvins. Todos os valores, exceto o do gelo, são considerados a 25°C.

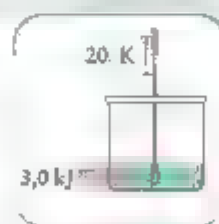
PLANEJE O calor necessário é dado pela Eq. 6. Em ambos os casos, $\Delta T = +20.$ K.

O que deveríamos levar em conta? Que não se perde energia para o recipiente ou para a vizinhança durante o aquecimento e que a água tem temperatura homogênea, isto é, a temperatura em toda a amostra é a mesma.

RESOLVA

(a) De $q = mC_s\Delta T$,

$$q = (100.\ g) \times (4{,}18\ J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}) \times (20.\ K) = +8{,}4\ kJ$$

(b) De $q = nC_m\Delta T$,

$$q = (2{,}00\ mol) \times (75\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) \times (20.\ K) = +3{,}0\ kJ$$

Avalie Como antecipamos, mais calor é necessário para (a) do que para (b). Seria bom manter essa diferença na memória.

Teste 7.3A O perclorato de potássio, $KClO_4$, é usado como oxidante em fogos de artifício. Calcule o calor necessário para aumentar a temperatura de 10,0 g de $KClO_4$ de 25°C até a temperatura de ignição (900.°C). A capacidade calorífica do $KClO_4$ é 0,8111 $J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$.

[*Resposta:* 7,10 kJ]

Teste 7.3B Calcule o calor necessário para aumentar a temperatura de 3,00 mols de $CH_3CH_2OH(l)$, etanol, de 15°C a partir da temperatura normal (veja a Tabela 7.2).

A transferência de energia na forma de calor é medida com um **calorímetro**, um dispositivo no qual o calor transferido é monitorado pela variação de temperatura que ele provoca, usando-se $q = C_{cal}\Delta T$, em que C_{cal} é a capacidade calorífica do calorímetro (às vezes cha-

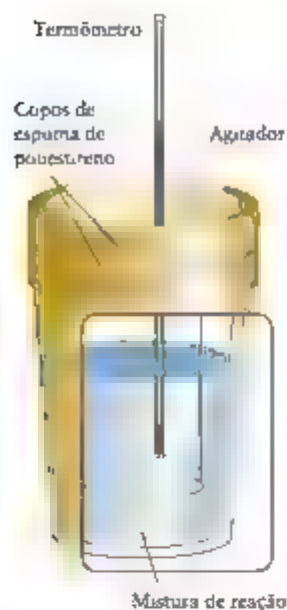



FIGURA 7.11 A energia absorvida ou liberada na forma de calor em uma reação em pressão constante pode ser medida neste calorímetro simples. O copo externo de poliestireno age como uma camada extra de isolamento para garantir que não entre ou saia calor do copo interno. A quantidade de energia liberada ou absorvida na forma de calor é proporcional à variação de temperatura do calorímetro.

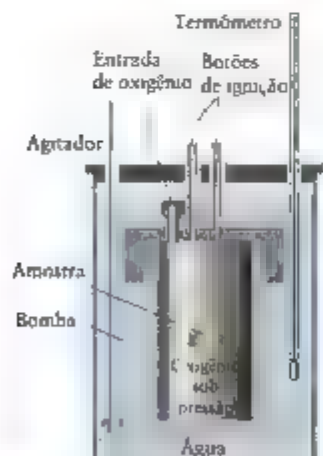



FIGURA 7.12 Um calorímetro de bomba é usado para medir a transferência de calor em volume constante. A amostra no recipiente central rígido chamado de bomba é acesa eletricamente com um arame detonador. Quando a combustão começa, a liberação de energia como calor se transfere pelas paredes da bomba até a água. O calor liberado é proporcional à variação de temperatura do conjunto como um todo.

mada de "constante do calorímetro". Um calorímetro pode ser simplesmente um vaso isolado termicamente e imerso em um banho de água, equipado com um termômetro (Fig. 7.11). Uma versão mais sofisticada é o *calorímetro de bomba* (Fig. 7.12). A reação ocorre dentro do vaso de um metal resistente selado (a bomba), que fica imerso em água, e o aumento de temperatura do conjunto é acompanhado. A capacidade calorífica é medida inicialmente fornecendo-se uma quantidade de calor conhecida e registrando-se o aumento de temperatura observado. Esse processo é chamado de "calibração" do calorímetro.

EXEMPLO 7.4

Determinação da variação de energia interna de uma reação

Um calorímetro de volume constante foi calibrado com uma reação que libera 1,78 kJ de calor em 0,100 L de uma solução colocada no calorímetro e a temperatura aumenta 3,65°C. Em seguida, 50. mL de uma solução 0,20 M de HCl(aq) e 50 mL de uma solução 0,20 M de NaOH(aq) foram misturados no mesmo calorímetro e a temperatura subiu 1,26°C. Qual é a variação da energia interna da reação de neutralização?

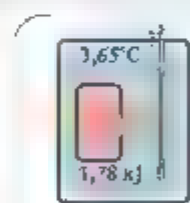
Antecipe O aumento de temperatura no experimento é de cerca de um terço do aumento obtido na calibração, logo podemos suspeitar que o calor liberado na reação seja de cerca de um terço de 1,78 kJ, ou cerca de 0,6 kJ.

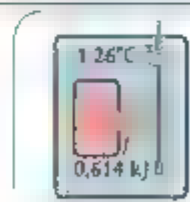
PLANEJE O cálculo tem duas etapas. Na primeira, calibre o calorímetro calculando sua capacidade calorífica a partir das informações da primeira reação, $C_{cal} = q_{cal}/\Delta T$. Depois, use o valor da capacidade calorífica para achar a variação de energia da reação de neutralização. Nessa etapa, use a mesma equação, rearranjada a $q_{cal} = C_{cal}\Delta T$, porém, agora, ΔT é a variação de temperatura observada durante a reação. Note que o calorímetro contém o mesmo volume de líquido nos dois casos. Por fim, relacione a energia transferida na forma de calor e a mudança de energia interna usando $\Delta U = q$ e decida o sinal de ΔU, levando em conta se o sistema perde ou ganha energia.

O que devemos levar em conta? Como as soluções diluídas têm capacidade calorífica aproximadamente igual à da água, consideramos que a capacidade calorífica do calorímetro durante a reação é igual à da calibração.

RESOLVA

Calibração: De $C_{cal} = q_{cal}/\Delta T$

$$C_{cal} = \frac{1,78\ \text{kJ}}{3,65\ °\text{C}} = \frac{1,78}{3,65}\ \text{kJ}\cdot°\text{C}^{-1}$$

Aplicação: De $q_{cal} = C_{cal}\Delta T$

$$q_{cal} = \left(\frac{1,78}{3,65}\ \text{kJ}\cdot°\text{C}^{-1}\right) \times (1,26\ °\text{C}) = 0,614\ \text{kJ}$$

Avalie Como a temperatura aumenta, o processo é exotérmico e energia deixa o sistema na forma de calor. $\Delta U = -0,614$ kJ, de acordo com o que esperávamos.

Teste 7.4A Um pouco de carbonato de cálcio foi colocado no mesmo calorímetro e 0,100 L de ácido clorídrico diluído foi adicionado. A temperatura do calorímetro subiu 3,57°C. Qual é o valor de ΔU para a reação entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio?

[***Resposta:*** −1,74 kJ]

Teste 7.4B Um calorímetro foi calibrado pela mistura de duas soluções em água. O volume de cada uma era 0,100 L. O calor liberado pela reação foi 4,16 kJ e a temperatura do calorímetro subiu 3,24°C. Calcule a capacidade calorífica desse calorímetro se ele contiver 0,200 L de água.

A capacidade calorífica de um objeto é a razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura observado. A transferência de calor é medida com um calorímetro calibrado.

7.6 Primeira lei

Até agora, examinamos separadamente a transferência de energia na forma de trabalho ou de calor. Entretanto, em muitos processos, a energia interna de um sistema muda em consequência do trabalho e do calor. Por exemplo, quando uma centelha acende a mistura de vapor de gasolina e ar no motor de um automóvel em movimento, o vapor queima e se expande, transferindo energia para a vizinhança na forma de calor e de trabalho. Em geral, a variação de energia interna de um sistema fechado é o resultado dos dois tipos de transferência. Assim, podemos escrever

$$\Delta U = q + w \qquad (7)^*$$

Essa expressão resume o fato experimental de que o calor e o trabalho são formas de transferência de energia e, portanto, de variação da energia interna de um sistema. A diferença molecular fundamental entre trabalho e calor é que, quando energia é transferida na forma de trabalho, o sistema movimenta moléculas da vizinhança em uma direção definida (pense nos átomos de um peso que se movem simultaneamente para cima), mas durante a transferência de energia na forma de calor as moléculas da vizinhança movem-se caoticamente (pense nos átomos de um objeto quente empurrando os átomos da vizinhança para movimentos randômicos mais vigorosos, Fig. 7.13).

FIGURA 7.13 Na escala atômica, a transferência de energia na forma de calor pode ser representada como um processo no qual os movimentos térmicos vigorosos dos átomos do sistema empurram os átomos que se movem menos vigorosamente e transferem a eles uma parte de sua energia. As setas de duas pontas representam os movimentos dos átomos; as setas rosadas maiores representam a direção geral da transferência de calor.

Teste 7.5A Um motor de automóvel realiza 520. kJ de trabalho e perde 220. kJ de energia na forma de calor. Qual é a variação da energia interna do motor? Trate o motor, o combustível e os gases do escapamento como um sistema fechado.

[*Resposta:* −740. kJ]

Teste 7.5B Um sistema foi aquecido usando-se 300. J de calor, mas sua energia interna caiu 150. J (logo, $\Delta U = -150.$ J). Calcule w. O sistema realizou trabalho ou foi o contrário?

É um fato experimental – um fato baseado em milhares de experimentos – que não podemos usar um sistema para realizar trabalho, isolá-lo por algum tempo e, ao voltar a ele, encontrar sua energia interna no mesmo valor original e pronto para realizar a mesma quantidade de trabalho novamente. Apesar do grande esforço gasto para construir uma "máquina de movimento perpétuo", um mecanismo que seria uma exceção desta regra porque produziria trabalho sem usar combustível, ninguém nunca conseguiu atingir o objetivo. Em outras palavras, a Eq. 7 é uma declaração *completa* de como varia a energia interna de um sistema fechado de composição constante. A única forma de mudar a energia interna de um sistema fechado é transferir energia para ele na forma de calor ou trabalho. Se o sistema está isolado, nem isso é possível e a energia interna não pode mudar. Essa observação é conhecida como a **primeira lei da termodinâmica**, que declara

A energia interna de um sistema isolado é constante.

A primeira lei está relacionada fortemente à conservação de energia (Seção A), mas vai além. O conceito de calor não se aplica às partículas isoladas tratadas na mecânica clássica.

De acordo com a primeira lei, se um sistema tem uma dada energia interna em um momento e nós o examinamos novamente algum tempo depois, encontraremos a mesma energia interna, independentemente do tempo que passou. Alternativamente, se permitirmos que o sistema passe por uma série de mudanças mas fazemos com que ele volte ao estado original, veremos que ele tem a mesma energia interna que tinha no início. Resumimos essas declarações dizendo que a energia interna é uma **função de estado**, uma propriedade cujo valor depende somente do estado atual do sistema e é independente da maneira pela qual o estado foi atingido. A pressão, o volume, a temperatura e a densidade de um sistema também são funções de estado.

A importância das funções de estado na termodinâmica é que, *como elas só dependem do estado atual do sistema, se ele muda de um estado a outro, a variação da função*

FIGURA 7.16 (a) No caminho reversível, o trabalho realizado no Exemplo 7.5 é relativamente grande ($w = -2,22$ kJ). Como a variação de energia interna é zero, calor flui para o sistema para manter constante a temperatura e a energia interna. Assim, $q = +2,22$ kJ. (b) No caminho irreversível, o trabalho realizado também é igual ao inverso da área sob a curva e, para esse caminho, ele é relativamente pequeno ($w = -1,46$ kJ). O calor que flui para o sistema, levando em conta a saída de calor na etapa de resfriamento e a entrada de calor na expansão, é $q = +1,46$ kJ.

EXEMPLO 7.5

Cálculo do trabalho, calor e variação de energia interna durante a expansão de um gás ideal

Suponha que 1,00 mol de moléculas de um gás ideal, em 292 K e 3,00 atm, se expanda de 8,00 L a 20,00 L e atinja a pressão final de 1,20 atm por dois caminhos diferentes. (a) O caminho A é uma expansão isotérmica reversível. (b) O caminho B tem duas partes. Na etapa 1, o gás esfria em volume constante até que a pressão atinja 1,20 atm. Na etapa 2, ele é aquecido e se expande contra uma pressão constante igual a 1,20 atm até que o volume atinja 20,00 L e $T = 292$ K. Determine o trabalho realizado, o calor transferido e a troca de energia interna (w, q e ΔU) para os dois caminhos.

Antecipe Como a energia interna é uma função de estado e os estados inicial e final são os mesmos em ambos os processos, ΔU é o mesmo em ambos os caminhos, A e B. Como o processo é isotérmico, a mudança de energia interna (deste gás ideal) é zero. Devemos esperar que o valor de w seja menos negativo (menos energia perdida como trabalho) no caminho *irreversível* e, portanto, que q seja menos positivo porque menos trabalho é necessário para manter a temperatura.

PLANEJE É uma boa ideia começar por fazer um diagrama de cada processo (Fig. 7.16). (a) Para uma expansão isotérmica reversível, usamos a Eq. 4 para calcular w. (b) Na etapa 1, o volume não muda; logo, não há trabalho realizado ($w = 0$). A etapa 2 é um processo em pressão constante; logo, usamos a Eq. 3 para calcular w. Como $\Delta U = 0$ na expansão isotérmica de um gás ideal, nos dois casos, pode-se determinar q para o caminho total, a partir de $\Delta U = q + w$, com $\Delta U = 0$. Use 1 L·atm = 101,325 J para converter litro-atmosferas em joules.

RESOLVA

(a) De $w = -nRT \ln V_{final}/V_{inicial}$,

$$w = -(1,00 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (292 \text{ K}) \times \ln\frac{20,00 \text{ L}}{8,00 \text{ L}}$$

$$= -2,22 \times 10^3 \text{ J} = -2,22 \text{ kJ}$$

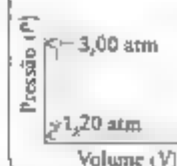
De $\Delta U = q + w = 0$,

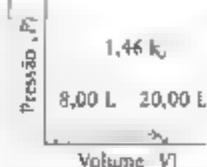
$$q = -w = +2,22 \text{ kJ}$$

Continua →

EXEMPLO 7.5 *Continuação*

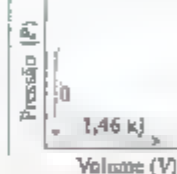
(b) *Etapa 1* O resfriamento foi feito sob volume constante, logo nenhum trabalho foi feito.

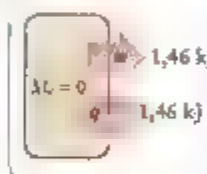
$$w = 0$$

Etapa 2 De $w = -P_{ext}\Delta V$,

$$w = -(1,20 \text{ atm}) \times (20,00 - 8,00) \text{ L} = -14,4 \text{ L·atm}$$

Converta litro-atmosferas para joules.

$$w = -(14,4 \text{ L·atm}) \times \left(\frac{101\,325 \text{ J}}{1 \text{ L·atm}}\right) = -1,46 \times 10^3 \text{ J} = -1,46 \text{ kJ}$$

Calcule o trabalho total para o caminho B.

$$w = 0 + (-1,46) \text{ kJ} = -1,46 \text{ kJ}$$

De $\Delta U = q + w = 0$,

$$q = -w = +1,46 \text{ kJ}$$

Em resumo,

	q	w	ΔU
Para o caminho reversível:	+2,22 kJ	−2,22 kJ	0
Para o caminho irreversível:	+1,46 kJ	−1,46 kJ	0

Avalie Como esperado, menos trabalho foi feito pelo caminho irreversível e menos energia tem de entrar no sistema para manter sua temperatura.

Teste 7.6A Suponha que 2,00 mols de CO_2, tratado como um gás ideal, em 2,00 atm e 300. K, são comprimidos isotérmica e reversivelmente até a metade do volume original, antes de serem usados para carbonatar a água. Calcule w, q e ΔU.

[***Resposta:*** $w = +3,46$ kJ; $q = -3,46$ kJ, $\Delta U = 0$]

Teste 7.6B Suponha que 1,00 kJ de energia é transferida na forma de calor a oxigênio em um cilindro dotado de um pistão. A pressão externa é 2,00 atm. O oxigênio expande de 1,00 L a 3,00 L contra essa pressão constante. Calcule w e ΔU do processo completo. Trate O_2 como um gás ideal.

modos de movimento de rotação. Sua energia rotacional média é, portanto, $2 \times \frac{1}{2}kT$ e a contribuição para a energia interna molar é N_A vezes esse valor:

$$U_m \text{ (rotação, linear)} = N_A kT = RT$$

ou cerca de 2,48 kJ·mol^{-1}, em 25°C. A contribuição total do movimento para a energia interna de um gás de moléculas lineares é a soma das contribuições dos movimentos translacional e rotacional, ou $\frac{5}{2}RT$, que corresponde a 6,20 kJ·mol^{-1}, em 25°C.

Moléculas não lineares, como a água, o metano ou o benzeno, podem rodar em torno de qualquer um dos três eixos perpendiculares, logo, têm três modos de movimento de rotação. A energia rotacional média dessas moléculas é, portanto, $3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$. A contribuição da rotação para a energia interna molar do gás de moléculas não lineares é, portanto,

$$U_m \text{ (rotação, não linear)} = \tfrac{3}{2}RT$$

Em 25°C, a contribuição da rotação para a energia é 3,72 kJ·mol^{-1}, igual à do movimento de translação, e a contribuição total do movimento para as moléculas não lineares é, portanto, $3RT$, ou cerca de 7,44 kJ·mol^{-1}, em 25°C.

Mostramos que a contribuição do movimento molecular para a energia interna molar de um gás monoatômico ideal, como o argônio, é $\frac{3}{2}RT$. Podemos concluir que se o gás é aquecido por ΔT, então a mudança de energia interna molar, ΔU_m, é $\Delta U_m = \frac{3}{2}R\Delta T$. Assim, por exemplo, se o gás for aquecido de 20°C até 100°C ($\Delta T = +80$ K), então, sua energia interna molar aumentará $\frac{3}{2} \times (8,314 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (80. \text{ K})$, ou 1,0 kJ·mol^{-1}.

A energia interna das moléculas é armazenada na forma de energias cinética e potencial. O teorema da equipartição pode ser usado para estimar as contribuições translacional e rotacional para a energia interna de um gás ideal. A contribuição vibracional para a energia é insignificante nas temperaturas ordinárias.

ENTALPIA

Se o sistema tem paredes rígidas, seu volume permanece constante mesmo quando ocorrem outras mudanças, logo, nenhum trabalho de expansão é executado. Suponha também que o sistema não executa trabalho de não expansão (por exemplo, não é uma bateria elétrica acionando um motor elétrico). Podemos, então, fazer $w = 0$ na Eq. 7 ($\Delta U = w + q$) e escrever

$$\text{Em volume constante e sem trabalho de não expansão: } \Delta U = q \qquad (8)^*$$

Em outras palavras, em um sistema deste tipo a mudança de energia interna é igual à energia a ele fornecida na forma de calor e podemos seguir mudanças na energia interna acompanhando o fluxo de energia na forma de calor que entra ou sai do sistema. Em química, entretanto, estamos mais interessados nas transferências de calor em pressão constante. Muitas reações químicas ocorrem em recipientes abertos para a atmosfera e, portanto, em pressão constante de cerca de 1 atm. Esses sistemas podem se expandir ou contrair livremente. Se um gás se forma, ele trabalha contra a atmosfera para ocupar espaço. Embora nenhum pistão esteja envolvido, trabalho é realizado. Se, por exemplo, em algum processo, nós fornecermos 100 J de calor para o sistema ($q = +100$ J) e o sistema realiza 20 J de trabalho ($w = -20$ J) ao se expandir em pressão constante, a energia interna só aumenta 80 J. Precisamos de outra função de estado que permita o acompanhamento das variações de energia em pressão constante e que leve em conta automaticamente as perdas de energia do trabalho de expansão.

7.8 Transferência de calor sob pressão constante

A função de estado que permite obter informações sobre as variações de energia em pressão constante é chamada de entalpia, H:

$$H = U + PV \qquad (9)^*$$

em que U, P e V são a energia interna, a pressão e o volume do sistema. Podemos ver que a entalpia é uma função de estado notando que U (da primeira lei), P e V são funções de esta-

do; logo, $H = U + PV$ tem de ser também uma função de estado. O que temos de mostrar agora é que uma consequência dessa definição é que *a variação da entalpia de um sistema é igual ao calor liberado ou absorvido em pressão constante*.

COMO FAZEMOS ISSO?

Imaginemos um sistema em pressão constante, no qual a energia interna varia ΔU e o volume, ΔV. Segue-se, então, pela definição de entalpia na Eq. 9, que a variação de entalpia é

$$\text{Em pressão constante: } \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (10)$$

Usamos agora $\Delta U = q + w$, em que q é a energia fornecida ao sistema na forma de calor e w é a energia fornecida na forma de trabalho. Então,

$$\Delta H = q + w + P\Delta V$$

Suponhamos, agora, que o sistema só pode executar trabalho de expansão. Neste caso, usamos a Eq. 3 ($w = -P_{ext}\Delta V$), para escrever

$$\Delta H = q - P_{ext}\Delta V + P\Delta V$$

Por fim, como o sistema está aberto para a atmosfera, a pressão é igual à pressão externa, isto é, $P_{ext} = P$, e os últimos dois termos se cancelam para dar $\Delta H = q$.

Mostramos que, para um sistema que só pode realizar trabalho de expansão,

$$\text{Em pressão constante e sem trabalho de não expansão: } \Delta H = q \quad (11)^*$$

A importância dessa equação é que, como as reações químicas geralmente ocorrem em pressão constante, em reatores abertos para a atmosfera, o calor que elas fornecem ou utilizam pode ser igualado à variação de entalpia do sistema. Segue-se que, se estudamos a reação em um calorímetro aberto para a atmosfera (como o da Fig. 7.11), a medida do aumento de temperatura nos dá a entalpia da reação. Se, por exemplo, uma reação libera 1,25 kJ de calor nesse tipo de calorímetro, podemos escrever $\Delta H = q = -1{,}25$ kJ.

É importante compreender que a entalpia não é uma medida da energia do sistema no mesmo sentido fundamental da energia interna. É na verdade um instrumento para acompanhar e explicar os efeitos da mudança de volume durante trocas de calor sob pressão constante.

Quando transferimos energia, na forma de calor, a um sistema em pressão constante, a entalpia do sistema *aumenta* nessa mesma proporção. Quando energia deixa um sistema em pressão constante, na forma de calor, a entalpia do sistema *diminui* nessa mesma proporção. A formação de iodeto de zinco a partir de seus elementos, por exemplo, é uma reação exotérmica que (em pressão constante) libera 208 kJ de calor para a vizinhança por mol de ZnI_2 formado:

$$Zn(s) + I_2(s) \longrightarrow ZnI_2(s)$$

Podemos, então, dizer que $\Delta H = -208$ kJ porque a entalpia da mistura de reação diminuiu em 208 kJ nessa reação (Fig. 7.18). E como um processo endotérmico absorve calor, então, quando nitrato de amônio se dissolve em água, a entalpia do sistema aumenta (Fig. 7.19). Observe que $\Delta H < 0$, para reações exotérmicas, e $\Delta H > 0$, para reações endotérmicas.

Energia na forma de calor

FIGURA 7.18 A entalpia de um sistema é como a medida da altura da água de um reservatório. Quando uma reação exotérmica libera 208 kJ de calor sob pressão constante, o "reservatório" diminui em 208 kJ e $\Delta H = -208$ kJ.

Energia na forma de calor

FIGURA 7.19 Se uma reação endotérmica absorve 100 kJ de calor sob pressão constante, a altura do "reservatório" de entalpia aumenta em 100 kJ e $\Delta H = +100$ kJ.

Teste 7.7A Em certa reação exotérmica, em pressão constante, 50. kJ de calor deixam o sistema na forma de calor e 20. kJ de energia deixam o sistema como trabalho de expansão. Quais são os valores de (a) ΔH e (b) ΔU desse processo?

[***Resposta:*** (a) $-50.$ kJ; (b) $-70.$ kJ]

Teste 7.7B Em certa reação endotérmica, em pressão constante, 30. kJ de energia entraram no sistema na forma de calor. Os produtos ocuparam menos volume do que os reagentes e 40. kJ de energia entraram no sistema na forma de trabalho executado pela atmosfera exterior sobre ele. Quais são os valores de (a) ΔH e (b) ΔU desse processo?

A variação de entalpia é igual ao calor fornecido ao sistema em pressão constante. Para um processo endotérmico, $\Delta H > 0$; para um processo exotérmico, $\Delta H < 0$.

7.9 Capacidades caloríficas dos gases em volume e pressão constantes

Como explicamos na Seção 7.5, a capacidade calorífica C é a constante de proporcionalidade entre o calor fornecido a uma substância e o aumento de temperatura produzido ($q = C\Delta T$). Entretanto, o aumento de temperatura e, portanto, a capacidade calorífica dependem das condições de aquecimento, porque, em pressão constante, parte do calor é usada para o trabalho de expansão e não para o aquecimento do sistema. Temos de aprimorar nossa definição de capacidade calorífica.

Como o calor transferido em volume constante pode ser identificado com a variação da energia interna, ΔU, podemos combinar a Eq. 8 com $C = q/\Delta T$ e definir a **capacidade calorífica em volume constante**, C_V, como

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \qquad (12a)$$

Do mesmo modo, como o calor transferido sob pressão constante pode ser identificado com a variação de entalpia, ΔH, podemos definir a **capacidade calorífica em pressão constante**, C_P, como

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad (12b)$$

As capacidades caloríficas molares correspondentes são essas quantidades divididas pela quantidade de substância e são representadas por $C_{V,m}$ e $C_{P,m}$.

Ponto para pensar: Que grandeza você esperaria que seja maior, $C_{V,m}$ ou $C_{P,m}$?

As capacidades caloríficas em volume constante e em pressão constante de um sólido têm valores comparáveis. O mesmo ocorre com os líquidos, mas não com os gases. A diferença reflete o fato de que os gases se expandem muito mais do que os sólidos e líquidos quando aquecidos e um gás perde mais energia quando aquecido a pressão constante do que um sólido ou um líquido. Podemos usar a definição de entalpia e a lei dos gases ideais para obter uma relação quantitativa simples entre C_P e C_V para um gás ideal.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para um gás ideal, o termo PV da equação $H = U + PV$ pode ser substituído por nRT, então, $H = U + nRT$. Quando uma amostra de um gás ideal é aquecida, a entalpia, a energia interna e a temperatura mudam, e

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

A capacidade calorífica em pressão constante pode, portanto, ser expressa como

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_V + nR$$

Para obter a relação entre as duas capacidades caloríficas molares, basta dividir esta expressão por n.

Mostramos que as duas capacidades caloríficas molares de um gás ideal se relacionam por

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R \qquad (13)^*$$

Como exemplo, a capacidade calorífica molar em volume constante do argônio é 12,8 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, logo, o valor correspondente em pressão constante é 12,8 + 8,3 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ = 21,1 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, uma diferença de 65%. A capacidade calorífica em pressão constante é maior do que em volume constante porque em pressão constante nem todo o calor fornecido é usado para aumentar a temperatura: parte volta à vizinhança como trabalho de expansão e $C = q/\Delta T$ é maior (porque ΔT é menor) do que em volume constante (quando toda a energia permanece no sistema).

A capacidade calorífica molar de um gás ideal em pressão constante é maior do que em volume constante. A Eq. 13 relaciona as duas quantidades.

7.10 Interlúdio molecular: A origem da capacidade calorífica dos gases

Podemos ver que os valores de capacidade calorífica dependem das propriedades das moléculas, usando as relações da Seção 7.7 e o teorema da equipartição. Comecemos com um sistema simples, um gás monoatômico ideal, como o argônio. Vimos, na Seção 7.7, que a energia interna molar de um gás monoatômico ideal na temperatura T é $\frac{3}{2}RT$ e que a variação na energia interna molar quando a temperatura se altera em ΔT é $\Delta U_m = \frac{3}{2}R\Delta T$. Segue-se (Eq. 12a) que a capacidade calorífica molar em volume constante é

$$\text{Para um gás monoatômico: } C_{V,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2}R$$

ou cerca de 12,5 J·K^{-1}·mol^{-1}, em concordância com o valor experimental. Observe que a capacidade calorífica molar de um gás monoatômico ideal não depende da temperatura e da pressão. Segundo a equação 13 ($C_{P,m} = C_{V,m} + R$), a capacidade calorífica molar de um gás ideal em pressão constante é $C_{P,m} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$.

As capacidades caloríficas molares dos gases formados por moléculas (que são diferentes dos átomos) são maiores do que as dos gases monoatômicos, porque as moléculas podem armazenar energia como energia cinética de rotação e energia cinética de translação. Vimos, na Seção 7.7, que o movimento de rotação das moléculas lineares contribui com RT para a energia interna molar:

$$\text{Para uma molécula linear: } C_{V,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T + R\Delta T}{\Delta T} = \frac{5}{2}R$$

Para moléculas não lineares, a contribuição devido à rotação é $\frac{3}{2}RT$, para dar um total (rotacional + translacional) de $3RT$. Portanto, temos as seguintes expressões:

	Átomos	Moléculas lineares	Moléculas não lineares
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

(Em cada caso, $C_{P,m}$ foi calculado a partir de $C_{P,m} = C_{V,m} + R$.) Observe que a capacidade calorífica molar aumenta com a complexidade molecular. A capacidade calorífica de moléculas não lineares é maior do que a de moléculas lineares, porque as moléculas não lineares podem rodar em torno de três eixos, em vez de dois eixos (veja a Fig. 7.17).

O gráfico da Figura 7.20 mostra como $C_{V,m}$ do vapor de iodo, $I_2(g)$, varia com a temperatura. Em temperaturas muito baixas, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, mas aumenta para $\frac{5}{2}R$ quando a molécula passa a rodar. Em temperaturas mais elevadas, as vibrações moleculares começam a absorver energia e a capacidade calorífica aumenta até $\frac{7}{2}R$. Em 298 K, o valor experimental é equivalente a 3,4R.

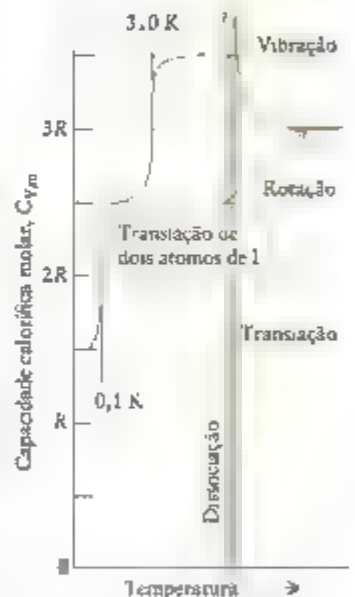



FIGURA 7.20 Variação da capacidade calorífica molar do vapor de iodo em volume constante. A translação das moléculas do gás contribui para a capacidade calorífica mesmo em temperaturas muito baixas. Quando a temperatura aumenta acima de 0,05 K, a rotação contribui significativamente. As vibrações da molécula só contribuem em temperaturas mais altas (acima de 310 K; para outras moléculas a temperatura é muito mais alta). Quando as moléculas se dissociam, a capacidade calorífica se torna muito grande durante a dissociação, para, então, diminuir até um valor característico de 2 mols de átomos de I, que só têm movimento de translação.

EXEMPLO 7.6

Cálculo das variações de energia quando um gás ideal se aquece

Calcule a temperatura final e a variação de energia interna quando 500. J de energia são transferidos, na forma de calor, para 0,900 mol de O_2, em 298 K e 1,00 atm, em (a) volume constante; (b) pressão constante. Trate o gás como ideal.

Antecipe Espera-se, como resultado do aquecimento, que a temperatura aumente mais em volume constante do que em pressão constante, porque, neste último caso, uma parte da energia é usada para expandir o sistema.

PLANEJE O oxigênio é uma molécula linear e suas capacidades caloríficas podem ser estimadas a partir do teorema da equipartição. Depois, pode-se usar $q = C\Delta T$, com $C = nC_m$, para encontrar a temperatura final. A variação da energia interna em volume constante é igual ao calor fornecido. Em pressão constante, podemos imaginar que a mudança ocorre em duas etapas: na primeira, o aquecimento até a temperatura final, em volume constante; na segunda, a expansão isotérmica.

Continua →

EXEMPLO 7.6 *Continuação*

O que deveríamos levar em conta? Que o oxigênio se comporta como um gás ideal e que não há contribuição vibracional para a capacidade calorífica.

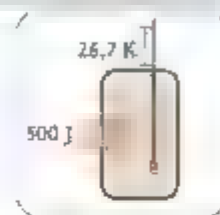
RESOLVA

De $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ e $C_{P,m} = C_{V,m} + R$,

$$C_{V,m} = \tfrac{5}{2}(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 20{,}79\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

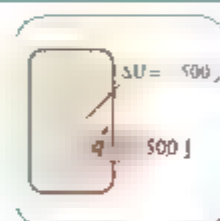
$$C_{P,m} = \tfrac{7}{2}(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 29{,}10\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(a) De $\Delta T = q/nC_{V,m}$,

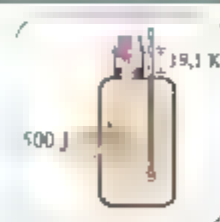
$$\Delta T = \frac{500.\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})} = +26{,}7\ \text{K}$$

Encontre a temperatura final.

$$T = 298 + 26{,}7\ \text{K} = 325\ \text{K, ou } 52°\text{C.}$$

De $\Delta U = q$, em volume constante,

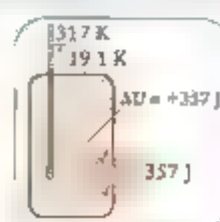
$$\Delta U = +500\ \text{J}.$$

(b) Para encontrar ΔU em pressão constante, encontre a temperatura final e considere que o processo ocorre em duas etapas (aquecimento em volume constante até a temperatura final e expansão isotérmica):

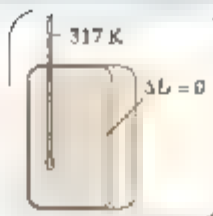
De $\Delta T = q/nC_{P,m}$

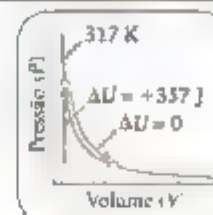
$$\Delta T = \frac{500.\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (29{,}10\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})} = +19{,}1\ \text{K}$$

Encontre a temperatura final

$$T = 298 + 19{,}1\ \text{K} = 317\ \text{K}, \quad \text{ou} \quad 44°\text{C}$$

Aquecimento: Transfira energia suficiente em volume constante para aumentar a temperatura até o valor final (317 K) e use $\Delta U = q$.

$$\Delta U = q = (0{,}900\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (19{,}1\ \text{K}) = +357\ \text{J}$$

Expansão: Permita que a amostra expanda-se isotermicamente até o volume final.

Como, para um gás ideal, ΔU independe do volume, $\Delta U_{expans} = 0$

Agora adicione as duas variações de energia interna.

$\Delta U = +357$ J

Avalie A variação total é menor do que a obtida no caso do volume constante, como predito.

Teste 7.8A Calcule a temperatura final e a variação da energia interna quando 500. J de energia é transferido, na forma de calor, para 0,900 mol de Ne(g) em 298 K e 1,00 atm, (a) em volume constante, (b) em pressão constante. Trate o gás como ideal.

[***Resposta:*** (a) 343 K, 500. J, (b) 325 K, 300. J]

Teste 7.8B Calcule a temperatura final e a variação de energia interna quando 1,20 kJ de energia é transferido, na forma de calor, para 1,00 mol de H_2(g), em 298 K e 1,00 atm, (a) em volume constante, (b) em pressão constante. Trate o gás como ideal.

A rotação requer energia e leva a capacidades caloríficas mais altas no caso de moléculas complexas. O teorema da equipartição pode ser usado para estimar as capacidades caloríficas molares das moléculas na fase gás.

7.11 Entalpia das mudanças físicas

As moléculas de um sólido ou de um líquido ficam juntas devido às atrações intermoleculares. Mudanças de fase em que as moléculas ficam mais separadas, como a fusão ou a vaporização, requerem energia para superar essas forças e são, portanto, endotérmicas. Mudanças de fase que aumentam o contato entre as moléculas, como a condensação ou a solidificação, são exotérmicas porque energia é liberada quando as moléculas se aproximam e podem interagir mais entre si. Quando as transições de fase ocorrem, como é mais comum, em pressão constante, a transferência de calor que acompanha a mudança de fase é igual à variação de entalpia da substância.

Em uma dada temperatura, a fase vapor de uma substância tem mais energia e, portanto, maior entalpia do que a fase líquido. A diferença de entalpia molar entre os estados líquido e vapor de uma substância é chamada de **entalpia de vaporização**, ΔH_{vap}:

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_m(\text{vapor}) - \Delta H_m(\text{líquido}) \quad (14)$$

A entalpia de vaporização da maior parte das substâncias muda pouco com a temperatura. No caso da água no ponto de ebulição, em 100°C, $\Delta H_{vap} = 40{,}7$ kJ·mol^{-1} e, em 25°C, ΔH_{vap}

Teste 7.9A Uma amostra de benzeno, C_6H_6, foi aquecida até 80°C, seu ponto de ebulição normal. O aquecimento continuou até que 15,4 kJ fossem fornecidos. Como resultado, 39,1 g de benzeno, em ebulição, foram vaporizados. Qual é a entalpia de vaporização do benzeno no ponto de ebulição?

[***Resposta:*** +30,8 kJ·mol^{-1}]

Teste 7.9B O mesmo aquecedor foi usado para levar uma amostra de etanol, C_2H_5OH, de massa 23 g até o ponto de ebulição. Foram necessários 22 kJ para vaporizar todo o etanol. Qual é a entalpia de vaporização do etanol no ponto de ebulição?

TABELA 7.3 Entalpias padrão de mudanças físicas*

Substância	Fórmula	Ponto de fusão (K)	$\Delta H_{fus}°$ (kJ·mol⁻¹)	Ponto de ebulição (K)	$\Delta H_{vap}°$ (kJ·mol⁻¹)
acetona	CH_3COCH_3	177,8	5,72	329,4	29,1
amônia	NH_3	195,4	5,65	239,7	23,4
argônio	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzeno	C_6H_6	278,6	10,59	353,2	30,8
etanol	C_2H_5OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélio	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercúrio	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
metano	CH_4	90,7	0,94	111,7	8,2
metanol	CH_3OH	175,2	3,16	337,8	35,3
água	H_2O	273,2	6,01	373,2	40,7
					(44,0 em 25°C)

*Os valores correspondem à temperatura da mudança de fase. O sinal sobrescrito ° significa que a mudança ocorre sob 1 bar e que a substância é pura (isto é, são os valores dos estados padrão. Veja a Seção 7.15).

FIGURA 7.21 A energia potencial das moléculas diminui à medida que elas se aproximam umas das outras e, então, cresce novamente quando entram em contato. A distância intermolecular média em um líquido é dada pela posição do mínimo de energia. Para vaporizar um líquido, as moléculas devem sair do fundo do poço e chegar até a energia da parte horizontal da curva, à direita.

= 44,0 kJ·mol⁻¹. Este último valor significa que, para vaporizar 1,00 mol de $H_2O(l)$, que corresponde a 18,02 g de água, em 25°C e pressão constante, devemos fornecer 44,0 kJ de energia na forma de calor.

A Tabela 7.3 lista as entalpias de vaporização de várias substâncias. Todas as entalpias de vaporização são positivas, por isso não é necessário escrever o sinal. Observe que compostos com interações intermoleculares fortes, como ligações hidrogênio, tendem a ter as mais altas entalpias de vaporização. Isso é fácil de explicar, porque a entalpia de vaporização mede a energia necessária para separar moléculas que sofrem atrações relativamente fortes no estado líquido e levá-las a um estado livre no vapor. Gráficos da energia potencial resultante das forças intermoleculares, como o da Figura 7.21, mostram a relação entre a entalpia da substância no estado líquido, em que as interações moleculares são fortes, e a profundidade do poço da curva. A entalpia do estado de vapor, em que as interações moleculares são quase insignificantes, corresponde à parte horizontal da curva, à direita. Uma substância com entalpia molar de vaporização alta tem um poço de potencial intramolecular profundo, o que indica fortes atrações intermoleculares.

A variação de entalpia molar que acompanha a fusão é chamada de **entalpia de fusão**, ΔH_{fus}, da substância:

$$\Delta H_{fus} = H_m\text{ (líquido)} - H_m\text{ (sólido)} \quad (15)$$

A fusão, com a única exceção conhecida (hélio), é endotérmica, logo, todas as entalpias de fusão (com a exceção mencionada) são positivas e não é preciso escrever o sinal positivo (veja a Tabela 7.3). A entalpia de fusão da água, em 0°C, é 6,0 kJ·mol⁻¹, isto é, para fundir 1,0 mol de $H_2O(s)$ (18 g de gelo), em 0°C, é necessário fornecer 6,0 kJ de calor. Vaporizar a mesma quantidade de água requer muito mais energia (acima de 40 kJ), porque, quando a água se transforma em gás, suas moléculas separam-se completamente. Na fusão, as moléculas podem se mover mais facilmente mas permanecem próximas e, portanto, as interações entre elas são quase tão fortes como as do sólido (Fig. 7.22).

FIGURA 7.22 A fusão é um processo endotérmico. As moléculas de uma amostra sólida vibram em torno de posições ordenadas (acima), mas, à medida que ganham energia, começam a se deslocar com as vizinhas (no centro). Por fim, a amostra sólida muda completamente a um líquido com moléculas móveis e desordenadas (abaixo).

Animação 7.22

A **entalpia de solidificação** é a variação de entalpia molar que ocorre quando um líquido se transforma em sólido. Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de solidificação de uma amostra de água deve ser a mesma depois de congelada e fundida como estava antes. Portanto, a entalpia de solidificação de uma substância é o negativo de sua entalpia de fusão. Para a água em 0°C, a entalpia de solidificação é −6,0 kJ·mol⁻¹, porque 6,0 kJ de calor são *liberados* quando 1 mol de $H_2O(l)$ se solidifica. Em geral, para obter a variação de entalpia para o inverso de qualquer processo, tomamos o valor negativo da variação de entalpia para o processo direto:

$$\Delta H_{\text{processo inverso}} = -\Delta H_{\text{processo direto}} \quad (16)^*$$

Esta relação é ilustrada na Figura 7.23.

A sublimação é a conversão direta de um sólido em vapor. A geada desaparece em uma manhã seca e fria, à medida que o gelo sublima diretamente até vapor de água. O dióxido de carbono sólido também sublima e, por isso, é chamado de gelo seco. A cada inverno, em Marte, ocorrem depósitos de dióxido de carbono na forma de gelo polar, que sublima quando o fraco verão chega (Fig. 7.24). **A entalpia de sublimação**, ΔH_{sub}, é a variação de entalpia molar que ocorre quando o sólido sublima:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_m\ (\text{vapor}) - \Delta H_m\ (\text{sólido}) \qquad (17)$$

Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de sublimação de uma substância é a mesma, se a transição ocorre em uma etapa, diretamente de sólido a gás, ou em duas etapas, primeiro de sólido a líquido, depois de líquido a gás. A entalpia de sublimação de uma substância deve ser igual, portanto, à soma das entalpias de fusão e de vaporização medidas na mesma temperatura (Fig. 7.25):

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \qquad (18)^*$$

FIGURA 7.23 A variação de entalpia de um processo inverso tem o mesmo valor e o sinal oposto ao da variação de entalpia do processo direto na mesma temperatura.

Teste 7.10A A entalpia de fusão do metal sódio é 2,6 kJ·mol^{-1}, em 25°C, e a entalpia de sublimação do sódio sólido é 101 kJ·mol^{-1}. Qual é a entalpia de vaporização do sódio em 25°C?

[*Resposta:* 98 kJ·mol^{-1}]

Teste 7.10B A entalpia de vaporização do metanol é 38 kJ·mol^{-1}, em 25°C, e a entalpia de fusão é 3 kJ·mol^{-1}, na mesma temperatura. Qual é a entalpia de sublimação do metanol nesta temperatura?

A variação de entalpia de uma reação inversa é o negativo da variação de entalpia da reação direta. As variações de entalpia podem ser adicionadas para obter a entalpia de um processo mais geral.

FIGURA 7.24 As camadas de gelo polar de Marte aumentam e diminuem de acordo com as estações. Elas são feitas de dióxido de carbono sólido e se formam pela conversão direta do gás ao sólido. Elas desaparecem por sublimação. Embora um pouco de gelo também ocorra nas camadas polares, a temperatura em Marte nunca é suficientemente alta para derretê-lo. Em Marte, o gelo é apenas outra rocha.

7.12 Curvas de aquecimento

As entalpias de fusão e vaporização afetam a aparência das *curvas de aquecimento* de uma substância. Uma curva de aquecimento é o gráfico que mostra a variação da temperatura de uma amostra que foi aquecida em velocidade constante, em pressão constante, e, portanto, em velocidade constante de aumento de entalpia (Quadro 7.1).

Vejamos o que acontece quando aquecemos uma amostra de gelo muito frio. Como vemos na Figura 7.26, inicialmente sua temperatura sobe constantemente. Embora as moléculas continuem juntas em uma massa sólida, elas oscilam mais e mais vigorosamente em torno de suas posições médias. Entretanto, ao atingir a temperatura de fusão, as moléculas têm energia suficiente para se moverem umas em relação às outras. Nessa temperatura, toda a energia adicionada é usada para vencer as forças atrativas entre as moléculas. Por isso, embora o aquecimento continue, a temperatura permanece constante no ponto de fusão até que todo o gelo tenha derretido. Somente então a temperatura recomeça a aumentar continuamente até atingir o ponto de ebulição. No ponto de ebulição, o aumento de temperatura cessa novamente. Agora, as moléculas de água têm energia suficiente para escapar para o estado de vapor e todo o calor fornecido é usado para formar o vapor. Depois que toda a amostra evapora e o aquecimento continua, a temperatura do vapor aumenta de novo.

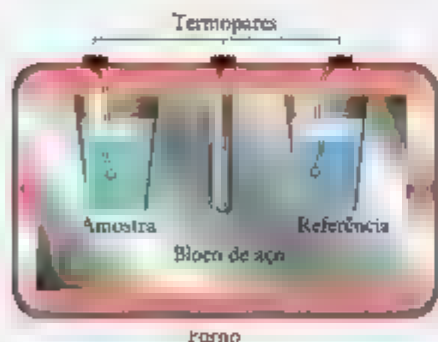
Ponto para pensar: Qual é a capacidade calorífica molar da água no seu ponto de ebulição?

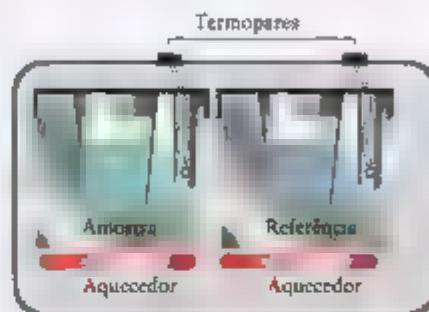
Quanto maior for a inclinação de uma curva de aquecimento, menor é a capacidade calorífica. A curva de aquecimento da água, por exemplo, mostra que as curvas de aquecimento das fases sólido e vapor têm inclinações maiores do que a da fase líquido, portanto, sabemos que o líquido tem capacidade calorífica maior do que o sólido ou o gás. A alta capacidade calorífica da água líquida provém principalmente da rede de ligações hidrogênio que sobrevive no líquido. As moléculas mantêm-se juntas graças a essas ligações hidrogênio, muito flexíveis, e as vibrações dessas "ligações" podem absorver energia mais facilmente do que as ligações químicas, mais rígidas, entre os átomos.

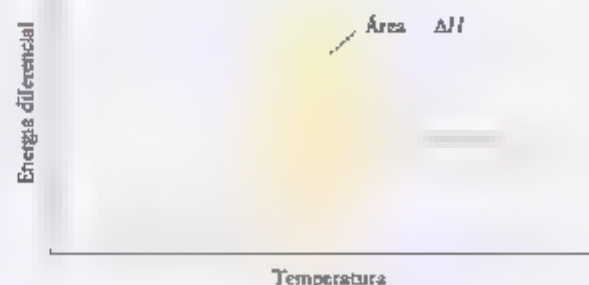
FIGURA 7.25 Como a entalpia é uma propriedade de estado, a entalpia de sublimação pode ser expressa como a soma das entalpias de fusão e de vaporização na mesma temperatura.

QUADRO 7.1 Como podemos saber... a forma de uma curva de aquecimento?

A curva de aquecimento de uma substância mostra como sua temperatura varia quando a amostra recebe calor em velocidade constante, geralmente em pressão constante. Como são produzidas essas curvas? Aquecedores simples de laboratório podem ser usados para se obter uma estimativa grosseira de uma curva de aquecimento. Entretanto, quando precisão é desejada, usa-se, normalmente, uma das duas técnicas relacionadas a seguir.

Na *análise térmica diferencial* (DTA), massas iguais de uma amostra e de um material de referência que não sofre mudanças de fase, como Al_2O_3 (que funde em temperatura muito alta), são inseridas em dois poços de amostra, em um grande bloco de aço que absorve o calor (veja a ilustração abaixo). Como a massa do bloco de aço é muito grande, é possível aquecer a amostra e a referência na mesma velocidade muito lentamente e com precisão, e acompanhar o processo. Termopares são colocados em cada poço e no próprio bloco. O bloco é, então, aquecido gradualmente e as temperaturas da amostra e da referência são comparadas. Um sinal elétrico é gerado se a temperatura da amostra repentinamente deixa de aumentar mas a da referência continua a crescer. Tal evento sinaliza um processo endotérmico na amostra, bem como uma mudança de fase. O resultado de uma análise DTA é um *termograma*, que mostra as temperaturas das mudanças de fase como picos de absorção de calor nas temperaturas de transição de fase.

No equipamento de análise térmica diferencial, uma amostra e um material de referência são colocados em um mesmo bloco grande de metal que absorve o calor. As mudanças de capacidade calorífica da amostra são medidas pela alteração da temperatura da amostra e do material de referência, porque eles são aquecidos à mesma velocidade.

Na *calorimetria diferencial de varredura* (DSC), podem-se obter resultados muito precisos e as capacidades caloríficas podem ser medidas. O equipamento é semelhante ao da análise por DTA, com a diferença básica de que a amostra e a referência estão em absorvedores de calor que são aquecidos separadamente (veja a ilustração, a seguir). As duas amostras são mantidas na mesma temperatura por aquecimento diferencial. Até mesmo pequenas diferenças de temperatura entre a referência e a amostra acionam um dispositivo que aumenta ou diminui a quantidade de energia enviada para a amostra para manter a temperatura constante. Se a capacidade calorífica da amostra é maior do que a capacidade calorífica da referência, deve-se fornecer energia mais rapidamente para a célula da amostra. Se uma transição de fase ocorre na amostra, muita energia deve ser transferida para a amostra até que a transição de fase se complete e a temperatura comece a aumentar novamente.

Em um calorímetro diferencial de varredura, uma amostra e um material de referência são aquecidos separadamente, mas em blocos de metal idênticos que absorvem o calor. As temperaturas da amostra e do material de referência são equalizadas, variando-se a energia fornecida aos dois aquecedores. O resultado é a diferença de energia fornecida em função do calor adicionado.

O resultado obtido no calorímetro diferencial de varredura é uma medida da energia (a velocidade de fornecimento de energia) transferida para a amostra. O termograma ilustrado abaixo mostra um pico que evidencia uma mudança de fase. O termograma não se parece muito com uma curva de aquecimento, mas contém toda a informação necessária e é facilmente transformado na forma mais familiar.

Termograma obtido em um calorímetro diferencial de varredura. O pico indica uma mudança de fase na amostra, e a diferença na linha de base antes e depois da transição de fase reflete a diferença das capacidades caloríficas das duas fases.

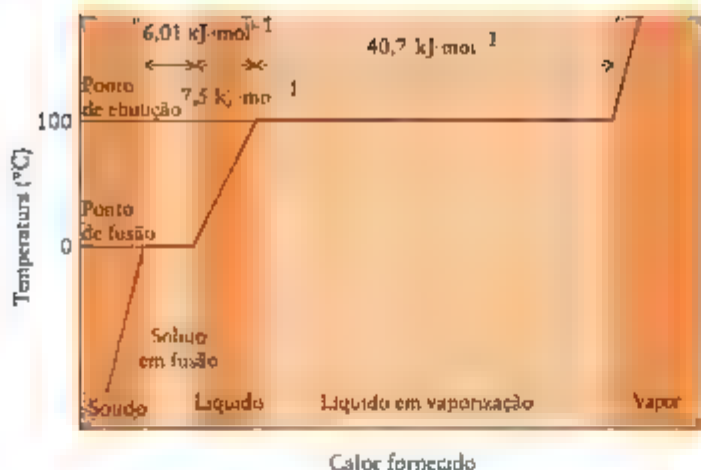



FIGURA 7.26 Curva de aquecimento da água. A temperatura de um sólido aumenta quando se fornece calor. No ponto de fusão, a temperatura permanece constante e o calor é usado para fundir a amostra. Quando já foi fornecido calor suficiente para derreter todo o sólido, a temperatura começa a aumentar novamente. A curva de aquecimento do líquido não é tão inclinada como a do sólido porque o líquido tem a capacidade calorífica maior. Uma pausa semelhante ocorre no ponto de ebulição.

A temperatura de uma amostra é constante nos pontos de fusão e ebulição, mesmo quando ainda sujeita a aquecimento. A inclinação de uma curva de aquecimento é maior para uma fase com baixa capacidade calorífica do que para uma com alta capacidade calorífica.

ENTALPIA DA REAÇÃO QUÍMICA

Vimos que variações de entalpia acompanham mudanças físicas, como a vaporização. Os mesmos princípios se aplicam às mudanças de energia e de entalpia que acompanham as reações químicas. As entalpias das reações químicas são importantes em muitas áreas da química, como a seleção de materiais para bons combustíveis, o projeto de instalações químicas e o estudo dos processos bioquímicos.

7.13 Entalpias de reação

Qualquer reação química é acompanhada por transferência de energia, na forma de calor. A reação completa com o oxigênio, por exemplo, é chamada de combustão e a combustão do metano, o componente principal do gás natural, é dada pela seguinte reação:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

A calorimetria mostra que a queima de 1,00 mol de $CH_4(g)$ produz 890. kJ de calor, em 298 K e 1 bar. Para registrar esse valor, escrevemos

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.\ kJ \qquad (A)$$

Observe que, embora a queima ocorra em temperaturas muito mais altas do que 298 K, o valor de ΔH dado aqui é determinado pela diferença de entalpia entre produtos e reagentes, medida em 298 K.

Essa expressão completa é uma equação termoquímica e consiste em uma equação química associada à expressão da entalpia de reação, isto é, a variação de entalpia do processo correspondente. Os coeficientes estequiométricos indicam o número de mols que reagem para dar a variação de entalpia registrada. No caso acima, a variação de entalpia é a que resulta da reação completa de 1 mol de $CH_4(g)$ e 2 mols de $O_2(g)$. Se a mesma reação for escrita com todos os coeficientes multiplicados por 2, então a variação de entalpia seria duas vezes maior:

$$2\,CH_4(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -1780\ kJ$$

Esse resultado faz sentido, porque a equação representa, agora, a queima de duas vezes mais metano.

Vimos, na Seção 7.11, que, segundo a primeira lei da termodinâmica, a variação de entalpia do processo inverso é o negativo da variação de entalpia do processo direto. A mesma relação se aplica às reações químicas diretas e inversas. Para a reação inversa da reação A, por exemplo, podemos escrever

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H = +890.\ kJ$$

Se soubermos a entalpia da reação, poderemos calcular a variação de entalpia para qualquer quantidade, massa ou volume de reagentes, consumidos ou produzidos. Como mostramos no exemplo a seguir, fazemos os cálculos estequiométricos como na Seção L, porém tratando o calor como se fosse um reagente ou um produto.

EXEMPLO 7.7

Determinação da entalpia de reação a partir de dados experimentais

Quando 0,113 g de benzeno, C_6H_6, queima em excesso de oxigênio, em um calorímetro de pressão constante calibrado cuja capacidade calorífica é 551 $J\cdot(°C)^{-1}$, a temperatura do calorímetro aumenta 8,60°C. Escreva a equação termoquímica e calcule a entalpia de reação de

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

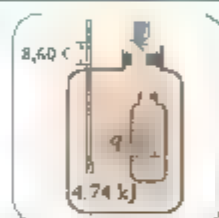
Antecipe Como a temperatura aumenta, a reação é exotérmica e, portanto, devemos esperar que ΔH seja negativo. Todas as combustões são exotérmicas.

PLANEJE O calor liberado na reação em pressão constante é calculado a partir da mudança de temperatura, que é multiplicada pela capacidade calorífica do calorímetro. Use a massa molar de uma espécie (o benzeno) para converter o calor liberado na entalpia da reação que corresponde à equação termoquímica tal como está escrita (2 mols de C_6H_6). Do Apêndice 2A, temos que a massa molar do benzeno é 78,12 $g\cdot mol^{-1}$.

O que devemos levar em conta? Que todo o calor liberado na reação é absorvido pelo calorímetro, sem perdas para a vizinhança.

RESOLVA

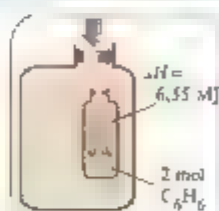
Determine o calor transferido para o calorímetro usando a expressão $q_{cal} = C_{cal}\Delta T$

$$q_{cal} = [551\ J\cdot(°C)^{-1}] \times (8{,}60°C) = 8{,}60 \times 551\ J\ (4{,}74\ kJ)$$

Calcule a quantidade de C_6H_6 que reage usando $n = m/M$

$$n = \frac{0{,}113\ g}{78{,}12\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{0{,}113}{78{,}12}\ mol$$

Como o coeficiente estequiométrico de C_6H_6 na equação é 2, calcule ΔH para 2 mols de C_6H_6 a partir de $\Delta H = q \times (2\ mols)/n$. Como a reação é exotérmica, ΔH é negativo.

$$\Delta H = -\frac{(2\ mol) \times (8{,}60 \times 551\ J)}{(0{,}113/78{,}12)\ mol}$$

$$= -6{,}55 \times 10^6\ J\ (-6{,}55\ MJ)$$

Podemos escrever a equação termoquímica como

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -6{,}55\ MJ$$

Avalie Como esperado, a entalpia é negativa, indicando uma reação exotérmica.

Teste 7.11A Quando 0,231 g de fósforo reage com cloro para formar tricloreto de fósforo, PCl_3, em um calorímetro de capacidade calorífica 216 $J\cdot(°C)^{-1}$, sob pressão constante, a temperatura do calorímetro sobe 11,06°C. Escreva a equação termoquímica da reação.

[***Resposta:*** $2\,P(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(l)$, $\Delta H = -641$ kJ]

Teste 7.11B Quando 0,338 g de pentano, C_5H_{12}, queima em excesso de oxigênio para formar dióxido de carbono e água líquida no mesmo calorímetro usado no Teste 7.11A, a temperatura aumenta 76,7°C. Escreva a equação termoquímica da reação.

Uma equação termoquímica é a representação de uma equação química e da entalpia de reação correspondente, a variação de entalpia das quantidades estequiométricas das substâncias na equação química.

7.14 Relação entre ΔH e ΔU

Vimos que um calorímetro em pressão constante e um calorímetro de bomba medem variações de funções de estado diferentes: em volume constante, a transferência de calor é interpretada como ΔU e, em pressão constante, como ΔH. Pode vir a ser necessário, entretanto, converter o valor medido de ΔU a ΔH. Por exemplo, é fácil medir o calor liberado pela combustão da glicose em um calorímetro de bomba, que tem volume constante, mas para usar essa informação no cálculo de variações de energia no metabolismo, que ocorre em pressão constante, é necessário usar a entalpia de reação.

No caso de reações em que gases não são produzidos nem consumidos, a diferença entre ΔH e ΔU é desprezível e podemos considerar $\Delta H = \Delta U$. Entretanto, se um gás é formado na reação, muito trabalho é realizado para dar lugar aos produtos gasosos, de modo que a diferença pode ser significativa. Uma vez mais, se os gases se comportam idealmente, podemos usar a lei dos gases ideais para relacionar os valores de ΔH e ΔU.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular a relação entre ΔH e ΔU, imaginamos que a quantidade de moléculas de gás ideal que reagem é $n_{inicial}$. Como para um gás ideal $PV = nRT$, a entalpia inicial é

$$H_{inicial} = U_{inicial} + PV_{inicial} = U_{inicial} + n_{inicial}RT$$

Depois que a reação se completou, a quantidade de moléculas de gás ideal produzidas é n_{final}. A entalpia é, então,

$$H_{final} = U_{final} + PV_{final} = U_{final} + n_{final}RT$$

A diferença é

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial} = \Delta U + (n_{final} - n_{inicial})RT$$

Vimos que

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gás}RT \qquad (19)^*$$

em que $\Delta n_{gás} = n_{final} - n_{inicial}$ é a variação da quantidade de moléculas de gás na reação (positiva para a formação de gás, negativa para o consumo de gás). Observe que ΔH é menos negativo do que ΔU nas reações exotérmicas que geram gases. Em outras palavras, menos energia pode ser obtida na forma de calor sob pressão constante do que em volume constante, porque o sistema tem de usar energia para expandir o volume e acomodar os gases produzidos. No caso das reações em que não há mudança na quantidade de gás, as duas quantidades são aproximadamente iguais.

EXEMPLO 7.4

Relação entre a variação de entalpia e a variação de energia interna de uma reação química

Um calorímetro de volume constante mostrou que a perda de calor que acompanha a combustão de 1,000 mol de moléculas de glicose na reação $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$ é 2.559 kJ em 298 K, ou seja, $\Delta U = -2\ 559$ kJ. Qual é a variação de entalpia da mesma reação?

Antecipe Como há formação de gás (de 6 mols a 12 mols), esperamos que ΔH seja menos negativo do que ΔU.

O que temos de levar em conta? Que os gases são ideais.

Continua →

FIGURA 7.27 Nesta preparação de combustível de foguete para o ônibus espacial, alumínio em pó é misturado com um agente oxidante, em uma base de polímero líquido que endurece dentro da cápsula do foguete auxiliar.

EXEMPLO 7.8 Continuação

RESOLVA

De $\Delta n_{gás} = n_{final} - n_{inicial}$

$$\Delta n_{gás} = 12 - 6 \text{ mols} = +6 \text{ mols}$$

De $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{gás}RT$,

$$\Delta H = -2559 \text{ kJ} + (6 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$
$$= -2559 \text{ kJ} + 14{,}9 \text{ kJ} = -2544 \text{ kJ}$$

Avalie Como antecipamos, a entalpia de reação é menos negativa do que a energia interna da reação.

Teste 7.12A A equação termoquímica da combustão do ciclo-hexano, C_6H_{12}, é [illegible] + $9\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$, $\Delta H = -3920$ kJ em 298 K. Qual é a variação de energia interna da combustão de 1,00 mol de $C_6H_{12}(l)$, em 298 K?

[***Resposta:*** $-3{,}91 \times 10^3$ kJ]

Teste 7.12B A reação [illegible] foi estudada como parte de uma pesquisa para usar alumínio em pó como combustível de foguetes (Fig. 7.27). Determinou-se que 1,000 mol de Al produziu [illegible] kJ de calor sob condições de pressão constante, em 1.000 °C. Qual é a variação de energia interna da combustão de 1,00 mol de Al, em 1.000 °C?

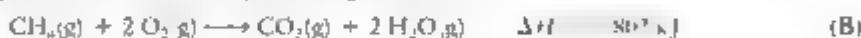
A entalpia de reação é menos negativa (mais positiva) do que a energia interna de reação nas reações que geram gases. Nas reações em que a quantidade de gás não varia, as duas quantidades são praticamente iguais.

7.15 Entalpia padrão de reação

Como o calor liberado ou absorvido em uma reação depende dos estados físicos dos reagentes e produtos, é necessário especificar o estado de cada substância. Por exemplo, ao descrever a combustão do metano, podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes, para dois diferentes conjuntos de produtos:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = [illegible] \text{ kJ} \qquad (B)$$

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -890. \text{ kJ} \qquad (C)$$

FIGURA 7.28 Variações de entalpia das reações de queima de 1 mol de $CH_4(g)$ para dar dióxido de carbono e água no estado gás (à esquerda) ou líquido (à direita). A diferença de entalpia é 88 kJ, a entalpia de vaporização de 2 mols de $H_2O(l)$.

Na primeira reação, a água é produzida como vapor e, na segunda, como líquido. O calor produzido é diferente nos dois casos. Vimos que a entalpia do vapor de água é 44 kJ·mol⁻¹ maior do que a da água líquida, em 25 °C (veja a Tabela 7.3). Como resultado, um excesso de 88 kJ (para 2 mols de H_2O) permanece armazenado no sistema se vapor de água é formado (Fig. 7.28). Se 2 mols de $H_2O(g)$ subsequentemente condensam, o excesso de 88 kJ é liberado na forma de calor.

A entalpia de reação depende também das condições (como a pressão). Todas as tabelas deste livro fornecem dados para reações nas quais os reagentes e produtos estão no **estado padrão**, isto é, na sua forma pura, em exatamente 1 bar. O estado padrão da água líquida é o da água pura em 1 bar. O estado padrão do gelo é gelo puro sob 1 bar. Um soluto em uma solução líquida está em seu estado padrão quando sua concentração é 1 mol·L⁻¹. O valor padrão de uma propriedade X (isto é, o valor de X para o estado padrão da substância) é representado por $X°$.

Você encontrará algumas tabelas que mostram dados em 1 atm, o padrão anterior. Como a pequena mudança da pressão padrão é quase sempre desprezível na maioria dos valores numéricos, é razoável usar os dados compilados para 1 atm, em vez de 1 bar.

A **entalpia padrão de reação, $\Delta H°$**, é a entalpia de reação quando os reagentes, em seus estados padrão, transformam-se em produtos, também em seus estados padrão. Por exemplo, na reação C, acima, o valor $\Delta H° = -890.$ kJ significa que o calor liberado é 890. kJ quando 1 mol de $CH_4(g)$, quando o metano está puro, em 1 bar, reage com o gás oxigênio puro, em 1 bar, para dar o gás dióxido de carbono puro e a água líquida pura, ambos em 1 bar (Fig. 7.29). As entalpias de reação não variam muito com a pressão, então os valores padrão são uma boa indicação da variação de entalpia em pressões próximas de 1 bar.

A maior parte dos dados termodinâmicos é registrada para 25 °C (mais precisamente, para 298,15 K). A temperatura não faz parte da definição dos estados padrão. Podemos

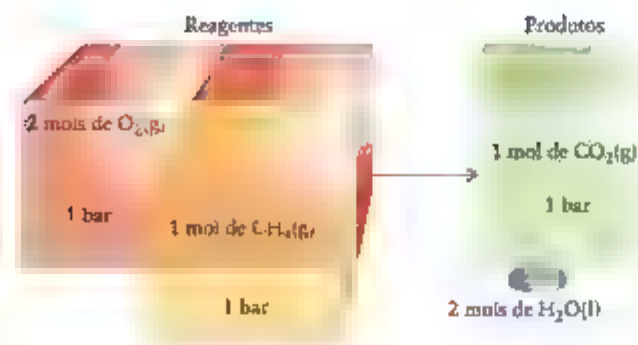



FIGURA 7.29 A entalpia padrão de reação é a diferença de entalpia entre os produtos puros e os reagentes puros, todos sob 1 bar, na temperatura especificada (que é comumente, mas não necessariamente, 298 K). Este esquema é o da combustão do gás metano ao gás dióxido de carbono e ao líquido água.

ter um estado padrão em qualquer temperatura; 298,15 K é somente a temperatura mais comum usada nas tabelas de dados. Todas as entalpias de reação usadas neste texto referem-se a 298,15 K, a menos que outra temperatura seja indicada.

As entalpias padrão de reação indicam reações nas quais os reagentes e produtos estão em seus estados padrão, no estado puro em 1 bar. Elas são normalmente registradas para a temperatura de 298,15 K.

7.16 Combinação das entalpias de reação: lei de Hess

A entalpia é uma função de estado, logo o valor de ΔH é independente do caminho entre os estados inicial e final. Vimos uma aplicação dessa abordagem na Seção 7.11, em que calculamos a variação de entalpia de um processo físico como a soma das variações de entalpia de uma série de duas etapas. A mesma regra aplica-se a reações químicas e, nesse contexto, ela é conhecida como lei de Hess: *a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida*. A lei de Hess aplica-se mesmo se as reações intermediárias, ou a reação total, não podem ser realizadas na prática. Conhecidas as equações balanceadas de cada etapa e sabendo que a soma dessas equações é igual à equação da reação de interesse, a entalpia de reação pode ser calculada a partir de qualquer sequência conveniente de reações (Fig. 7.30).

FIGURA 7.30 Se a reação total pode ser separada em um conjunto de etapas, então a entalpia da reação total é a soma das entalpias de reação de cada etapa. Nenhuma das etapas é necessariamente uma reação que ocorra de fato em laboratório.

Como exemplo da lei de Hess, vamos examinar a oxidação do carbono, na forma de grafita, representado por C(gr), a dióxido de carbono:

$$C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Pode-se imaginar que essa reação aconteça em duas etapas. A primeira é a oxidação do carbono a monóxido de carbono.

$$C(gr) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ = -110{,}5\ kJ$$

A segunda etapa é a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono:

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -283{,}0\ kJ$$

Esse processo em duas etapas é um exemplo de uma sequência de reações, uma série de reações em que os produtos de uma reação são os reagentes de outra reação. A equação da reação total, o resultado final da sequência, é a soma das equações das etapas intermediárias.

$$C(gr) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ = -110{,}5\ kJ \qquad (a)$$

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -283{,}0\ kJ \qquad (b)$$

$$C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393{,}5\ kJ \qquad (a + b)$$

O mesmo procedimento é usado na predição das entalpias de reações que não podem ser medidas diretamente em laboratório. O procedimento está descrito na Caixa de Ferramentas 7.1.

CAIXA DE FERRAMENTAS 7.1 Como usar a lei de Hess

BASE CONCEITUAL

Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia de um sistema depende somente dos estados inicial e final. Portanto, podemos conduzir a reação em uma etapa ou visualizá-la em várias etapas. A entalpia da reação é a mesma nos dois casos.

PROCEDIMENTO

Para usar a lei de Hess, precisamos de uma sequência de reações que, adicionadas, resultem na equação de interesse. Um procedimento mais sistemático pode ser útil quando a sequência não é óbvia.

Etapa 1 Selecione um dos reagentes da reação total e escreva uma equação química em que ele também apareça como reagente.

Etapa 2 Selecione um dos produtos da reação total e escreva uma equação química em que ele também apareça como produto. Adicione essa equação à escrita na etapa 1 e cancele as espécies que aparecem em ambos os lados da equação.

Etapa 3 Cancele as espécies não desejadas na soma obtida na etapa 2 adicionando uma equação que tenha a mesma substância ou substâncias no lado oposto da seta.

Etapa 4 Após completar a sequência, combine as entalpias padrão de reação.

Pode ser necessário inverter, em cada etapa, a equação ou multiplicá-la por um fator. Se multiplicarmos os coeficientes estequiométricos por um fator, teremos de multiplicar a entalpia de reação pelo mesmo fator.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 7.9.

EXEMPLO 7.9

Uso da lei de Hess

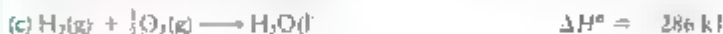
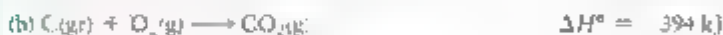
Examinemos a síntese do propano, C_3H_8, um gás usado como combustível em fogões de acampamentos:

$$3\,C(gr) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$$

É difícil medir diretamente a variação de entalpia dessa reação. As entalpias de reações de combustão, porém, são mais fáceis de medir. Calcule a entalpia padrão da reação a partir dos seguintes dados experimentais:

(a) $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2220.\ kJ$

(b) $C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394\ kJ$

(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -286\ kJ$

PLANEJE Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 7.1 para combinar as equações químicas de modo a obter a equação desejada.

RESOLVA

Etapa 1 Para tratar o carbono como um reagente, selecione a equação (b) e multiplique-a por 3.

$$3\,C(gr) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = 3 \times (-394\ kJ) = -1182\ kJ$$

Etapa 2 Inverta a equação (a), mudando o sinal da entalpia de reação.

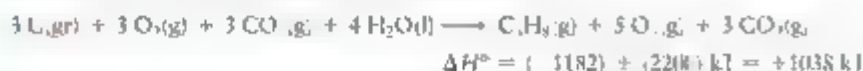
$$3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \qquad \Delta H° = +2220.\ kJ$$

Adicione as duas equações precedentes e suas entalpias.

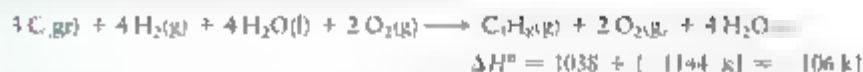
$$3\,C(gr) + 3\,O_2(g) + 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) + 3\,CO_2(g)$$

$$\Delta H° = (-1182) + (2220)\ kJ = +1038\ kJ$$

Simplifique a equação.

$$3\,C(gr) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H° = +1038\ kJ$$

Etapa 3 Para cancelar o reagente H_2O e o produto O_2, não desejados, multiplique a equação (c) por 4.

$$4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = 4 \times (-286\ kJ) = -1144\ kJ$$

Etapa 4 Adicione as equações das etapas 2 e 3.

$$3\,C(gr) + 4\,H_2(g) + 4\,H_2O(l) + 2\,O_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,O_2(g) + 4\,H_2O(l)$$
$$\Delta H° = 1038 + (-1144)\ kJ = -106\ kJ$$

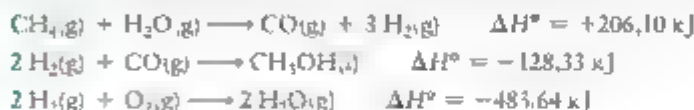
Simplifique a equação, cancelando as espécies que aparecem em ambos os lados.

$$3\,C(gr) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = -106\ kJ$$

Teste 7.13A A gasolina, que contém octano, pode queimar até monóxido de carbono se o fornecimento de ar for reduzido. Determine a entalpia padrão de reação da combustão incompleta, no ar, de octano líquido até o gás monóxido de carbono e água líquida, a partir das entalpias padrão de reação da combustão do octano e do monóxido de carbono.

[***Resposta:*** $2\,C_8H_{18}(l) + 17\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO(g) + 18\,H_2O(l)$, $\Delta H° = -$[illegible]$64{,}4$ kJ]

Teste 7.13B O metanol é um combustível líquido de queima limpa, que está sendo considerado como um substituto da gasolina. Suponha que ele pode ser produzido na reação controlada de oxigênio do ar com metano. Determine a entalpia padrão de reação da formação de 1 mol de $CH_3OH(l)$ a partir de metano e oxigênio, dadas as seguintes informações:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H° = +206{,}10\ kJ$$
$$2\,H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \qquad \Delta H° = -128{,}33\ kJ$$
$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -483{,}64\ kJ$$

De acordo com a lei de Hess, as equações termoquímicas das etapas de uma sequência de reações podem ser combinadas para dar a equação termoquímica da reação total.

7.17 Liberação de calor nas reações

A maior parte de nossa energia vem do Sol, direta ou indiretamente. A energia de toda a radiação solar absorvida pela vegetação da Terra é suficiente para fabricar cerca de 6×10[illegible] kg de glicose por ano. A maior parte dessa glicose é transformada em amidos e celulose. Se esses compostos não se degradarem totalmente a dióxido de carbono e água, a vegetação morta permanece como uma fonte de energia. Ignorando as perdas provocadas pelos fogos de florestas, esta reserva, chamada de *biomassa*, aumenta cerca de 10[illegible] kJ a cada ano, o que corresponde a cerca de 20 vezes a demanda industrial global anual por energia. Entretanto, como a biomassa é volumosa e muito dispersa geograficamente, a maior parte de nossos combustíveis é formada por combustíveis fósseis, isto é, produtos da decomposição de vegetação antiga, ricos em energia, que ficaram protegidos da oxidação em formações geológicas favoráveis. O carvão, por exemplo, originou-se da matéria acumulada no fundo dos pântanos (veja a Seção 18.10). Estima-se que menos de 0,07% de toda a vegetação que escapou da oxidação foi armazenada dessa maneira. A velocidade em que a energia da biomassa é armazenada em uma forma útil é, portanto, apenas cerca de 10[illegible] kJ por ano. Entretanto, estamos usando esta reserva na velocidade de 5×10[illegible] kJ por ano, isto é, 5 milhões de vezes mais rapidamente do que ela está sendo armazenada. Portanto, a conservação das fontes de energia existentes cresceu muito em importância, juntamente com a pesquisa de combustíveis alternativos (Quadro 7.2).

A **entalpia padrão de combustão**, $\Delta H_c°$, é a variação de entalpia por mol de uma substância que é queimada em uma reação de combustão em condições padrão. Os produtos da combustão de um composto orgânico são o gás dióxido de carbono e a água líquida. Se houver nitrogênio, ele é liberado como N_2, a menos que outros produtos sejam especificados. A Tabela 7.4 e o Apêndice 2A listam algumas entalpias padrão de combustão de compostos orgânicos. Uma medida prática do valor de um combustível, também dado na Tabela 7.4, é a entalpia específica, a entalpia de combustão por grama. Combustíveis com uma alta **entalpia específica** liberam muita energia por grama quando queimam. Isso significa que a entalpia específica é um critério importante quando é preciso levar a massa em conta, como no caso de aviões e espaçonaves. Observe que combustíveis parcialmente oxigenados, como a glicose e o etanol, têm entalpia específica mais baixa do que os hidrocarbonetos.

QUADRO 7.2 O que isso tem a ver com... o meio ambiente?

Combustíveis alternativos

Nosso complexo estilo de vida moderno só tornou-se possível pela descoberta e refinamento dos combustíveis fósseis, que são o resultado da decomposição da matéria orgânica enterrada há milhões de anos. O gás natural que aquece nossas casas, a gasolina que abastece nossos automóveis e o carvão que fornece grande parte da energia elétrica são combustíveis fósseis. Vastas reservas de petróleo, a fonte de combustíveis hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, e de carvão existem em várias regiões do mundo. Entretanto, embora imensas, essas reservas são limitadas e nós as estamos usando muito mais rapidamente do que novas reservas são descobertas.

Métodos alternativos e autossustentáveis de geração de energia, como as energias hidrelétrica, eólica e solar, e combustíveis alternativos estão sendo estudados para reduzir a demanda sobre os combustíveis fósseis. Quatro dos mais promissores combustíveis alternativos são o hidrogênio, o etanol, o metano e o biodiesel. O hidrogênio pode ser obtido da água dos oceanos por eletrólise. O etanol é obtido pela fermentação da *biomassa*, um nome dado a materiais vegetais que podem ser queimados ou que podem reagir para produzir combustíveis. O metano é gerado pela digestão bacteriana de resíduos, como detritos e resíduos agrícolas. Nesses casos, o combustível é *renovável*. Isso significa que a fonte de combustível é a cada ano reabastecida pelo Sol. O uso de hidrogênio como combustível é discutido na Seção 15.3. Veremos, aqui, o etanol, o metano e o biodiesel.

O etanol, CH_3CH_2OH, é produzido a partir da fermentação biológica do amido de grãos, principalmente o milho. Ele é usado como aditivo da gasolina ou como "E85", que é uma mistura contendo 85% de etanol e 15% de gasolina por volume. Atualmente, representa cerca de 10% do volume da gasolina usada nos Estados Unidos, o que reduz a poluição e o uso do petróleo. A Lei Federal de Energia dos Estados Unidos, de 2005, exige que 7,5 bilhões de galões ($2,8 \times 10^{10}$ L) de combustível renovável sejam usados por ano. A Lei de Independência e Segurança de Energia, de 2007, exige que até 2022, o uso anual de combustíveis renováveis aumente para 36 bilhões de galões ($1,4 \times 10^{11}$ L, cerca de 23% do volume total anual de combustíveis líquidos usados nos Estados Unidos).

O átomo de oxigênio da molécula de etanol reduz as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, ajudando a assegurar a combustão completa. Entretanto, como o etanol já é parcialmente oxigenado, ele fornece menos energia por litro. A milhagem atual de um automóvel que usa E85 é 15% inferior à de um que usa gasolina pura. Um "bushel" de milho (cerca de 30 L) pode produzir aproximadamente 10 L de etanol. Um problema do etanol como combustível é que os açúcares e os amidos fermentados para produzi-los são geralmente caros. Entretanto, a celulose de palha e talos de milho descartados como refugo, após a colheita dos grãos, estão agora atraindo a atenção. A celulose é o material estrutural das plantas (veja a Seção 19.14). Ela

A biomassa, composta de resíduos de celulose, deste reator está sendo digerida por enzimas especiais que a decompõem em etanol. Essas enzimas estão sendo muito estudadas para aumentar a eficiência da conversão.

TABELA 7.4 Entalpias padrão de combustão em 25°C ($kJ \cdot mol^{-1}$)*

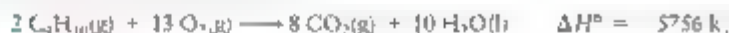
Substância	Fórmula	$\Delta H°$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Entalpia específica ($kJ \cdot g^{-1}$)
benzeno	C_6H_6(l)	−3268	41,8
carbono	C(s, grafita)	−394	32,8
etanol	C_2H_5OH(l)	−1368	29,7
etino (acetileno)	C_2H_2(g)	−1300.	49,9
glicose	$C_6H_{12}O_6$(s)	−2808	15,59
hidrogênio	H_2(g)	−286	142
metano	CH_4(g)	−890.	55
octano	C_8H_{18}(l)	−5471	48
propano	C_3H_8(g)	−2220.	50,35
ureia	$CO(NH_2)_2$(s)	−632	10,52

*Na combustão, o carbono converte-se em dióxido de carbono, o hidrogênio em água líquida, e o nitrogênio em gás nitrogênio. Mais dados encontram-se no Apêndice 2A.

EXEMPLO 7.10

Cálculo do calor liberado por um combustível

Que quantidade de butano deveríamos levar, quando vamos acampar? Calcule a massa de butano necessária para obter, por combustão, 350. kJ de calor, energia suficiente para aquecer 1 L de água a partir de 17°C até a temperatura de ebulição (ignorando as perdas de calor). A equação termoquímica é

$$2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -5756\text{ kJ}$$

Antecipe Da experiência prática, você poderia esperar que alguns gramas de combustível serão suficientes.

PLANEJE A primeira etapa é converter a quantidade de calor necessária em mols de moléculas de combustível, usando a equação termoquímica. Depois, então, usar a massa molar do combustível para converter mols de moléculas de combustível em gramas.

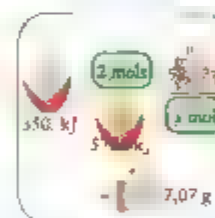
O que deveríamos considerar? Que não há perda de calor para a vizinhança e que todo o calor gerado pela reação é usado para ferver a água.

Encontre a relação entre a variação de entalpia e a quantidade de moléculas de combustível a partir da equação termoquímica.

$$5756\text{ kJ} \simeq 2\text{ mol } C_4H_{10}$$

Converta o calor liberado necessário em mols de moléculas de combustível.

$$n(C_4H_{10}) = (350.\text{ kJ}) \times \frac{2\text{ mol } C_4H_{10}}{5756\text{ kJ}}$$

$$= \frac{350. \times 2}{5756}\text{ mol } C_4H_{10} \;(0{,}122\text{ mol } C_4H_{10})$$

Use $m = nM$ e a massa molar do butano, 58,12 g·mol^{-1}, para obter a massa do reagente.

$$m(C_4H_{10}) = \left(\frac{350. \times 2}{5756}\text{ mol } C_4H_{10}\right) \times (58{,}12\text{ g·mol}^{-1})$$

$$= 7{,}07\text{ g } C_4H_{10}$$

Avalie A massa necessária, pouco mais de 7 g, é coerente com a nossa expectativa de que poucos gramas seriam necessários.

Teste 7.14A A equação termoquímica da combustão do propano é

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2220.\text{ kJ}$$

Que massa de propano deve ser queimada para fornecer 350. kJ de calor? Seria melhor carregar propano ou butano?

[*Resposta:* 6,95 g. O propano seria um pouquinho mais leve.]

Teste 7.14B Etanol, na forma de gel, é outro combustível muito usado em acampamentos. Que massa de etanol deve ser queimada para fornecer 350. kJ de calor? A equação termoquímica da combustão é

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1368\text{ kJ}$$

O calor absorvido ou liberado por uma reação pode ser tratado como um reagente ou um produto em um cálculo estequiométrico.

7.18 Entalpia padrão de formação

Existem milhões de reações possíveis, e seria impraticável listar cada uma com sua entalpia padrão de reação. Os químicos, porém, inventaram uma alternativa engenhosa. Inicialmente, eles relacionam a "entalpia padrão de formação" das substâncias. Depois, combinam essas quantidades para obter a entalpia da reação desejada. Vejamos essas duas etapas, uma de cada vez.

A **entalpia padrão de formação**, ΔH_f°, de uma substância é a entalpia padrão da reação por mol de fórmula unitária da formação de uma substância a partir de seus elementos *na sua forma mais estável*, como na reação de formação do etanol:

O fósforo é uma exceção: usa-se o fósforo branco porque ele é muito mais facilmente obtido na forma pura do que os outros alótropos, mais estáveis.

$$2\,C(gr) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H^\circ = -277{,}69\ kJ$$

em que gr significa grafita, a forma mais estável do carbono, na temperatura normal. A equação química que corresponde à entalpia padrão de formação de uma substância tem um só produto com o coeficiente estequiométrico igual a 1, o que implica na formação de 1 mol de substância. Algumas vezes, como agora, coeficientes fracionários são necessários para os reagentes. Como as entalpias padrão de formação são expressas em quilojoules por mol da substância de interesse, nós registramos $\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH, l) = -277{,}69\ kJ \cdot mol^{-1}$. Observe, também, que a substância e seu estado são usados para caracterizar a variação de entalpia e permitir que saibamos de que espécie e de que forma dela estamos falando.

Uma nota em boa prática: Fique sempre alerta para a diferença entre uma quantidade por mol de moléculas e a mesma quantidade devido a ou de um mol de moléculas. As entalpias padrão de formação são expressas por mol de moléculas, como em $-277{,}69\ kJ \cdot mol^{-1}$; a entalpia padrão de formação de 1 mol de $C_2H_5OH(l)$ é $-277{,}69\ kJ \cdot mol^{-1}$. Esta observação pode parecer trivial, mas vai ajudá-lo a manter corretas as unidades.

Segue-se, da definição acima, que a entalpia padrão de formação de um elemento na sua forma mais estável é zero. Por exemplo, a entalpia padrão de formação de C(gr) é zero porque C(gr) → C(gr) é uma "reação vazia" (isto é, nada muda). Por isso, escrevemos, por exemplo, $\Delta H_f^\circ(C, gr) = 0$. A entalpia de formação de um elemento em uma forma que não é a mais estável, entretanto, é diferente de zero. Por exemplo, a conversão do carbono da grafita (a forma mais estável) em diamante é endotérmica:

$$C(gr) \longrightarrow C(diamante) \qquad \Delta H^\circ = +1{,}9\ kJ$$

A entalpia padrão de formação do diamante é, portanto, registrada como $\Delta H_f^\circ(C, diamante) = +1{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$. Valores selecionados de outras substâncias estão na Tabela 7.5 e no Apêndice 2A.

Vejamos, agora, como combinar as entalpias padrão de formação para calcular uma entalpia padrão de reação. Para fazer isso, imaginamos que, para executar a reação, conver-

TABELA 7.5 Entalpias padrão de formação em 25°C ($kJ \cdot mol^{-1}$)*

Substância	Fórmula	ΔH_f°	Substância	Fórmula	ΔH_f°
Compostos inorgânicos			**Compostos orgânicos**		
amônia	$NH_3(g)$	−46,11	benzeno	$C_6H_6(l)$	+49,0
dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393,51	etanol	$C_2H_5OH(l)$	−277,69
monóxido de carbono	$CO(g)$	−110,53	etino (acetileno)	$C_2H_2(g)$	+226,73
tetróxido de nitrogênio	$N_2O_4(g)$	+9,16	glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1268
cloreto de hidrogênio	$HCl(g)$	−92,31	metano	$CH_4(g)$	−74,81
fluoreto de hidrogênio	$HF(g)$	271,1			
dióxido de nitrogênio	$NO_2(g)$	+33,18			
óxido nítrico	$NO(g)$	+90,25			
cloreto de sódio	$NaCl(s)$	−411,15			
água	$H_2O(l)$	−285,83			
	$H_2O(g)$	−241,82			

*Uma lista maior está no Apêndice 2A.

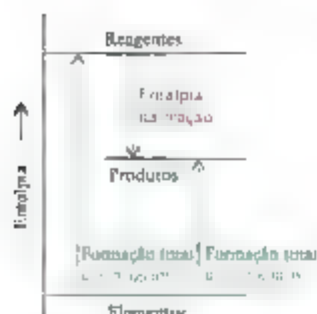



FIGURA 7.31 A entalpia de reação pode ser obtida a partir de entalpias padrão de formação, supondo a construção dos reagentes e produtos a partir de seus elementos. Então, a entalpia de reação é a diferença entre a entalpia de formação dos produtos e reagentes.

temos os reagentes em suas formas mais estáveis e, depois, formamos os produtos a partir desses elementos. Inicialmente, calculamos a entalpia da reação de formação de todos os produtos a partir de seus elementos. Para isso, usamos as entalpias de formação dos produtos. Depois, calculamos a entalpia da reação de formação de todos os reagentes a partir de seus elementos. A diferença entre esses dois totais é a entalpia padrão da reação (Fig. 7.31).

$$\Delta H° = \sum n\Delta H_f°\text{(produtos)} - \sum n\Delta H_f°\text{(reagentes)} \qquad (20)^*$$

Nessa expressão, os n são os coeficientes estequiométricos da equação química e o símbolo Σ (sigma) representa uma soma. A primeira soma é a entalpia de formação dos produtos. A segunda soma é o total semelhante para os reagentes.

EXEMPLO 7.11

Uso das entalpias padrão de formação para calcular uma entalpia padrão de reação

Os aminoácidos são os tijolos de construção das moléculas de proteínas, que são moléculas com longas cadeias. Eles são oxidados, no organismo, a ureia, dióxido de carbono e água líquida. Será que essa reação é uma fonte de calor para o corpo? Use as informações do Apêndice 2A para predizer a entalpia padrão de reação da oxidação do aminoácido mais simples, a glicina (NH_2CH_2COOH), um sólido, até ureia, outro sólido (H_2NCONH_2), dióxido de carbono, um gás, e água, um líquido:

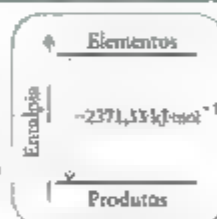
$$2\,NH_2CH_2COOH(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow H_2NCONH_2(s) + 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

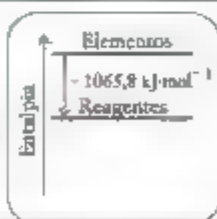
Antecipe Espera-se um valor fortemente negativo porque todas as combustões são exotérmicas e esta oxidação é como uma combustão incompleta.

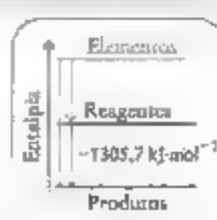
PLANEJE Adicione, primeiro, as entalpias de formação dos produtos, multiplicando cada valor pelo número de mols apropriado obtido da equação balanceada. Lembre-se de que a entalpia padrão de formação de um elemento em sua forma mais estável é zero. Calcule do mesmo modo, então, a entalpia padrão total de formação dos reagentes e use a Eq. 20 para calcular a entalpia padrão de reação.

RESOLVA

Calcule a entalpia de formação total dos produtos.

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f°\text{(produtos)} &= (1\text{ mol})\Delta H_f°(H_2NCONH_2, s) + (3\text{ mol})\Delta H_f°(CO_2, g) \\ &\quad + (3\text{ mol})\Delta H_f°(H_2O, l) \\ &= (1\text{ mol})(-333{,}51\text{ kJ·mol}^{-1}) + (3\text{ mol})(-393{,}51\text{ kJ·mol}^{-1}) \\ &\quad + (3\text{ mol})(-285{,}83\text{ kJ·mol}^{-1}) \\ &= (-333{,}51 + (-1180{,}53) + (-857{,}49))\text{ kJ} \\ &= -2371{,}53\text{ kJ}\end{aligned}$$

Calcule a entalpia de formação total dos reagentes.

$$\begin{aligned}\sum nH_f°\text{(reagentes)} &= (2\text{ mol})\Delta H_f°(NH_2CH_2COOH, s) + (3\text{ mol})\Delta H_f°(O_2, g) \\ &= (2\text{ mol})(-532{,}9\text{ kJ·mol}^{-1}) + (3\text{ mol})(0) \\ &= -1065{,}8\text{ kJ}\end{aligned}$$

De $\Delta H° = \sum n\Delta H_f°\text{(produtos)} - \sum n\Delta H_f°\text{(reagentes)}$,

$$\begin{aligned}\Delta H° &= -2371{,}53 - (-1065{,}8)\text{ kJ} \\ &= -1305{,}7\text{ kJ}\end{aligned}$$

Avalie A equação termoquímica é, portanto,

$$2\,NH_2CH_2COOH(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow H_2NCONH_2(s) + 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1305{,}7\ kJ$$

Como antecipamos, a reação é fortemente exotérmica. Como as reações no corpo ocorrem em água, o valor obtido não é igual à variação de entalpia que ocorre no corpo. Os dois valores, porém, são muito próximos. A oxidação da glicina, portanto, que vimos ser exotérmica, é uma fonte potencial de energia no organismo.

Uma nota em boa prática. As entalpias de formação são expressas em quilojoules por mol e as entalpias de reação em quilojoules para a reação como está escrita. Note que os coeficientes estequiométricos são interpretados em termos do número de mols e que um coeficiente que não está explicitado (igual a 1) é incluído como 1 mol no cálculo.

Teste 7.15A Calcule a entalpia padrão de combustão da glicose usando as informações da Tabela 7.5 e do Apêndice 2A.

[***Resposta:*** $-2.808\ kJ\cdot mol^{-1}$]

Teste 7.15B Você teve uma inspiração: talvez os diamantes possam ser um ótimo combustível! Calcule a entalpia padrão de combustão do diamante usando as informações do Apêndice 2A.

As entalpias padrão de formação são comumente determinadas a partir de dados de combustão, com o auxílio da Eq. 20. O procedimento é o mesmo, mas a entalpia padrão da reação é conhecida e o valor desconhecido é uma das entalpias padrão de formação.

EXEMPLO 7.12

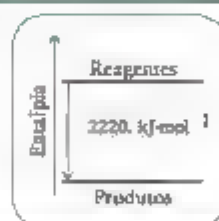
Uso da entalpia de combustão para calcular uma entalpia de formação

Use as informações da Tabela 7.5 e a entalpia de combustão do gás propano para calcular a entalpia de formação do propano, um gás que é muito usado em fogões de acampamento e em churrascos ao ar livre.

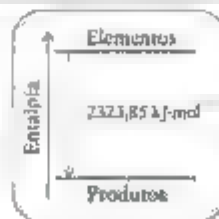
PLANEJE Use a Eq. 20 e o procedimento descrito no Exemplo 7.11, porém resolva as equações para a entalpia padrão de formação do propano.

RESOLVA

Escreva a equação termoquímica da combustão de 1 mol de C_3H_8.

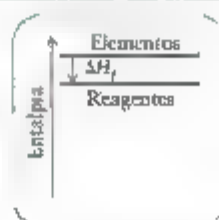
$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2220.\ kJ$$

Calcule a entalpia de formação total dos produtos.

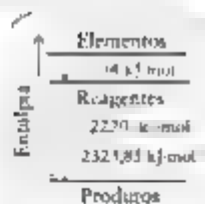
$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f°(\text{produtos}) &= (3\ mol)\Delta H_f°(CO_2, g) + (4\ mol)\Delta H_f°(H_2O, l)\\ &= (3\ mol)(-393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1}) + (4\ mol)(-285{,}83\ kJ\cdot mol^{-1})\\ &= -1180{,}53 - 1143{,}32\ kJ\\ &= -2323{,}85\ kJ\end{aligned}$$

Elementos
Entalpia
2323,85 kJ·mol⁻¹
Produtos

Calcule a entalpia de formação total dos reagentes.

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f°(\text{reagentes}) &= (1\ mol)\Delta H_f°(C_3H_8, g) + (5\ mol)\Delta H_f°(O_2, g)\\ &= (1\ mol)\Delta H_f°(C_3H_8, g)\end{aligned}$$

Continua →

EXEMPLO 7.12 Continuação

De $\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ$ (produtos) − $\sum n\Delta H_f^\circ$ (reagentes),

$$-2220\ \text{kJ} = -2323{,}85\ \text{kJ} - (1\ \text{mol})\Delta H_f^\circ(C_3H_8,\ g)$$

Resolva para $\Delta H_f^\circ(C_3H_8,\ g)$

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(C_3H_8,\ g) &= (-2323{,}85 + 2220)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= -104\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Teste 7.16A Calcule a entalpia padrão de formação do etino, o combustível usado nos maçaricos de solda de oxiacetileno, a partir das informações das Tabelas 7.4 e 7.5.

[*Resposta*: +227 kJ·mol⁻¹]

Teste 7.16B Calcule a entalpia padrão de formação da ureia, $CO(NH_2)_2$, um subproduto do metabolismo das proteínas, a partir das informações das Tabelas 7.4 e 7.5.

As entalpias padrão de formação podem ser combinadas para dar a entalpia padrão de qualquer reação.

7.19 Ciclo de Born-Haber

Vimos, na Seção 2.4, que as variações de energia que acompanham a formação de um sólido podem ser estimadas com base em um modelo – o modelo iônico – no qual a principal contribuição para a energia era a interação de Coulomb entre os íons. Entretanto, um modelo só pode dar uma estimativa, e precisamos *medir* a variação de energia. Se as energias medidas e calculadas forem semelhantes, poderemos concluir que o modelo iônico é confiável para uma determinada substância. Se as duas energias forem muito diferentes, saberemos que o modelo iônico deve ser melhorado ou, até mesmo, descartado.

Para um determinado sólido, a diferença de entalpia molar entre o sólido e um gás de íons muito separados é chamada de **entalpia de rede** do sólido, ΔH_L:

$$\Delta H_L = H_m(\text{íons, g}) - H_m(\text{sólido}) \qquad (21)$$

A entalpia de rede pode ser identificada com o calor necessário para vaporizar o sólido, sob pressão constante. Quanto maior for a entalpia de rede, mais calor é necessário. Uma quantidade de calor igual à entalpia de rede é liberada quando o sólido se forma a partir dos íons na fase gás. Na Seção 2.4, calculamos a *energia* da rede e vimos que ela depende da atração entre os íons. A entalpia de rede difere da energia da rede por alguns quilojoules por mol e pode ser interpretada de modo semelhante.

A entalpia de rede de um sólido normalmente não pode ser medida diretamente. Entretanto, podemos obtê-la indiretamente, combinando outras medidas e aplicando a lei de Hess. Esse procedimento aproveita a primeira lei da termodinâmica e, em particular, o fato de que a entalpia é uma função de estado. O procedimento usa um **ciclo de Born-Haber**, um caminho fechado de etapas, uma das quais é a formação da rede de um sólido a partir de íons na fase gás. A variação de entalpia dessa etapa é o inverso da entalpia de rede. A Tabela 7.6 lista algumas entalpias de rede determinadas dessa maneira.

Em um ciclo de Born-Haber, imaginamos quebrar em pedaços os elementos em átomos, ionizá-los, e combinar os íons na forma de gás para formar o sólido iônico e, depois, formar novamente os elementos a partir do sólido iônico (Fig. 7.32). Só a entalpia da rede, o negativo da entalpia da etapa em que o sólido iônico é formado a partir dos íons na forma de gás, é desconhecida. A soma das variações de entalpia no ciclo de Born-Haber completo é zero, porque a entalpia do sistema deve ser a mesma no início e no fim do ciclo.

TABELA 7.6 Entalpias de rede em 25°C ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Halogenetos							
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
$BeCl_2$	3017	$MgCl_2$	2524	$CaCl_2$	2260.	$SrCl_2$	2153
		MgF_2	2961	$CaBr_2$	1984		
Óxidos							
MgO	3850.	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
Sulfetos							
MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974	BaS	2832

FIGURA 7.32 Em um ciclo de Born-Haber, selecionamos uma sequência de etapas que começa e termina no mesmo ponto (o composto sólido, por exemplo). A entalpia de rede é a variação de entalpia do inverso da etapa em que o sólido se forma a partir dos íons na forma de gás. A soma das variações de entalpia no ciclo completo é igual a zero porque a entalpia é uma função de estado.

EXEMPLO 7.13

Uso de um ciclo de Born-Haber para calcular a entalpia de rede

Imagine um ciclo de Born-Haber e use-o para calcular a entalpia de rede do cloreto de potássio.

Antecipe As entalpias de rede normalmente têm valores da ordem de 1.000 $kJ \cdot mol^{-1}$.

PLANEJE Um ciclo de Born-Haber combina as variações de entalpia que podem ocorrer em um processo que começa com os elementos puros. Eles são atomizados e se transformam em íons na fase gás que, em seguida, formam um sólido iônico que, finalmente, converte-se, de volta, em elementos puros. A única entalpia desconhecida é a da etapa em que o sólido iônico forma-se a partir dos íons na fase gás ($-\Delta H_L$). Como a soma das variações de entalpia do ciclo completo é zero, podemos obter a entalpia de rede, ΔH_L.

RESOLVA A Figura 7.33 mostra o ciclo de Born-Haber para o cloreto de potássio (KCl).

Encontre ΔH_f(K, átomos) no Apêndice 2A.

$K(s) \longrightarrow K(g) \qquad +89\ kJ \cdot mol^{-1}$

Encontre ΔH_f(Cl, átomos) no Apêndice 2A.

$\frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad +122\ kJ \cdot mol^{-1}$

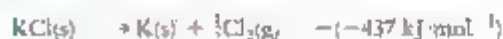
Encontre a energia de ionização de K na Fig. 1.50 ou no Apêndice 2D.

$K(g) \longrightarrow K^+(g) + e^-(g) \qquad +418\ kJ \cdot mol^{-1}$

Escreva a entalpia do ganho de um elétron do Cl como o negativo da afinidade eletrônica (Fig. 1.54 ou Apêndice 2D).

$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad -349\ kJ \cdot mol^{-1}$

Use o Apêndice 2A para escrever o negativo da entalpia padrão de formação do KCl, ΔH_f(KCl).

$KCl(s) \longrightarrow K(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \qquad -(-437\ kJ \cdot mol^{-1})$

Monte o ciclo com a soma zero.

$(89 + 122 + 418 - 349 - (-437))\ kJ \cdot mol^{-1} - \Delta H_L = 0$

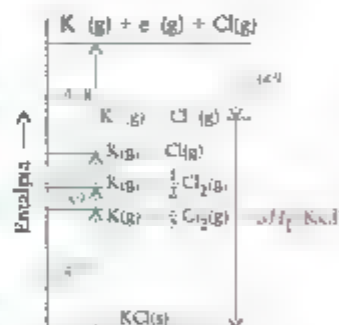



FIGURA 7.33 Ciclo de Born-Haber usado para determinar a entalpia de rede do cloreto de potássio (veja o Exemplo 7.13). As variações de entalpia estão em quilojoules por mol.

Continua →

TABELA 7.7 Entalpias de ligação de moléculas diatômicas ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Molécula	ΔH_B
H_2	436
N_2	944
O_2	496
CO	1074
F_2	158
Cl_2	242
Br_2	193
I_2	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

Uma energia de dissociação de ligação (Seção 2.14) [illegible] dissociação (em geral 298 K). As duas quantidades diferem de alguns quilojoules por mol.

EXEMPLO 7.13

Resolva, para ΔH_L, a entalpia da reação $KCl(s) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$.

$$\Delta H_L = (89 + 122 + 418 - 349 + 437)\ kJ \cdot mol^{-1} = +717\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Avalie A entalpia de rede do cloreto de potássio é 717 $kJ \cdot mol^{-1}$, da ordem de magnitude esperada.

Teste 7.17A Calcule a entalpia de rede do cloreto de cálcio, $CaCl_2$, usando os dados dos Apêndices 2A e 2D.

[**Resposta:** 2.259 $kJ \cdot mol^{-1}$]

Teste 7.17B Calcule a entalpia de rede do brometo de magnésio, $MgBr_2$, usando os dados dos Apêndices 2A e 2D.

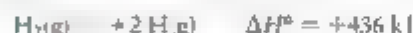
A energia de interação entre os íons é dada pela entalpia de rede, que pode ser determinada com um ciclo de Born-Haber.

7.20 Entalpias de ligação

Em uma reação química, as ligações existentes são quebradas e novas são formadas. Podemos estimar as entalpias de reação se conhecemos as variações de entalpia que acompanham a quebra e a formação de ligações. A energia de uma ligação química é medida pela **entalpia de ligação**, ΔH_B, a diferença entre as entalpias padrão molares, H_m°, da molécula X—Y (por exemplo, H_3C—OH) e de seus fragmentos X e Y (como CH_3 e OH) na fase gás:

$$\Delta H_B(X-Y) = \{H_m^\circ(X, g) + H_m^\circ(Y, g)\} - H_m^\circ(XY, g) \qquad (22)$$

Enquanto a entalpia de rede é igual ao calor necessário (em pressão constante) para quebrar um mol de uma substância iônica, a entalpia de ligação é igual ao calor necessário para quebrar um tipo específico de ligação sob pressão constante. Por exemplo, a entalpia de ligação de H_2 é obtida da equação termoquímica

$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H(g) \qquad \Delta H^\circ = +436\ kJ$$

Escrevemos $\Delta H_B(H-H) = 436\ kJ \cdot mol^{-1}$ para registrar esse valor e concluímos que 436 kJ de calor são necessários para dissociar 1 mol de $H_2(g)$ em átomos. Todas as entalpias de ligação são positivas, porque é necessário fornecer calor para quebrar uma ligação. Em outras palavras, *a quebra de uma ligação é sempre endotérmica e a formação de uma ligação é sempre exotérmica*. A Tabela 7.7 lista as entalpias de ligação de algumas moléculas diatômicas.

Em uma molécula poliatômica, todos os átomos da molécula exercem atração — através de suas eletronegatividades (lembre-se da Seção 2.12) — sobre todos os elétrons da molécula (Fig. 7.34). Como resultado, a energia de ligação entre um determinado par de átomos varia pouco de um composto a outro. Por exemplo, a entalpia de ligação de uma ligação O—H em HO—H (492 $kJ \cdot mol^{-1}$) difere pouco da mesma ligação em CH_3O—H (437 $kJ \cdot mol^{-1}$). Essas variações de entalpia de ligação não são muito grandes, de modo que a **entalpia de ligação média**, que também representamos por ΔH_B, serve como guia para a energia de uma ligação de qualquer molécula que contém a ligação (Tabela 7.8). Os valores tabelados são para amostras na fase gás; para achar a variação de entalpia que acompanha a dissociação de moléculas de líquidos e sólidos, temos de adicionar a entalpia de vaporização ou sublimação da amostra.

$$X_2(l) \longrightarrow 2\ X(g) \qquad \Delta H^\circ = \Delta H_{vap}^\circ(X_2, l) + \Delta H_B^\circ(X-X)$$

As entalpias de reação podem ser estimadas usando-se as entalpias médias de ligação para determinar a energia total necessária para quebrar as ligações dos reagentes e formar as ligações dos produtos. Na prática, só as ligações que sofrem alterações são levadas em conta. Como as entalpias de ligação referem-se às substâncias na fase gás, todas elas devem ser gases ou convertidas à fase gás.

FIGURA 7.34 Diagrama de potencial eletrostático do etanol, C_2H_5OH. Um átomo eletronegativo (aqui, o átomo de O) pode atrair elétrons mesmo das regiões mais distantes da molécula. Logo, ele pode influenciar as energias das ligações mesmo entre átomos aos quais não está diretamente ligado.

TABELA 7.8 Entalpias de ligação médias ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Ligação	Entalpia de ligação média	Ligação	Entalpia de ligação média
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C⋯C*	518	N=N	409
C≡C	837	N—O	210
C—O	360	N=O	630
C=O	743	N—F	195
C—N	305	N—Cl	381
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

* No benzeno.

EXEMPLO 7.14

Uso das entalpias de ligação médias para estimar a entalpia de uma reação

Estime a variação de entalpia da reação entre o iodo-etano, na fase gás, e o vapor de água.

$$CH_3CH_2I(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(g) + HI(g)$$

Antecipe A ligação H–I é fraca e as ligações O–H da água são fortes, logo não seria surpresa se a reação fosse endotérmica.

PLANEJE Determine quais ligações são quebradas e quais são formadas. Use as entalpias de ligação médias da Tabela 7.8 para estimar a variação de entalpia quando as ligações quebram-se nos reagentes, e a variação de entalpia quando novas ligações formam-se nos produtos. Para moléculas diatômicas, use as informações da Tabela 7.7 que se referem à molécula de interesse. Por fim, adicione a variação de entalpia necessária para quebrar as ligações dos reagentes (um valor positivo) à variação de entalpia que ocorre quando as ligações dos produtos se formam (um valor negativo).

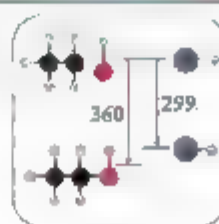
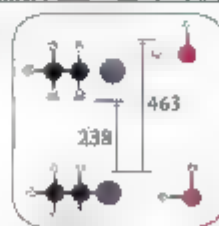
O que deveríamos levar em conta? Que as entalpias de ligação médias da tabela são aproximadamente iguais às entalpias de ligação reais dos reagentes e produtos.

RESOLVA

Reagentes: quebre 1 mol de ligações C–I, de CH_3CH_2I (valor médio 238 $kJ \cdot mol^{-1}$), e 1 mol de ligações O–H, de H_2O (valor médio 463 $kJ \cdot mol^{-1}$).

$$\Delta H° = 238 + 463 \text{ kJ} = +701 \text{ kJ}$$

Produtos: forme 1 mol de ligações C–O (valor médio 360 $kJ \cdot mol^{-1}$) e um mol de ligações H–I (299 $kJ \cdot mol^{-1}$). A variação de entalpia quando as ligações dos produtos *formam-se* é o negativo da entalpia de formação.

$$\Delta H° = -(360 + 299) \text{ kJ} = -659 \text{ kJ}$$

Continua →

EXEMPLO 7.14 Continuação

A variação de entalpia total é a soma dos valores das variações de entalpia de ligação.

$$\Delta H° = 701 + (-659)\ \text{kJ} = +42\ \text{kJ}$$

Avalie A reação é endotérmica, como suspeitamos, principalmente porque uma energia relativamente grande é necessária para quebrar uma ligação O–H de uma molécula de água e pouco é recuperado pela formação de uma ligação H–I.

Teste 7.18A Use as entalpias de ligação para estimar a entalpia padrão da reação $CCl_3CHCl_2(g) + 2\ HF(g) \longrightarrow CCl_3CHF_2(g) + 2\ HCl(g)$

[*Resposta:* -24 kJ·mol^{-1}]

Teste 7.18B Use as entalpias de ligação para estimar a entalpia padrão da reação de 1,00 mol de CH_4(gás) com F_2(gás) para formar CH_2F_2(gás) e HF(gás).

Uma nota em boa prática: O uso de entalpias de ligação médias é duvidoso porque as entalpias de ligação experimentais podem diferir muito dos valores médios. O procedimento atual para as estimativas de entalpia de reação envolve o uso de programas de computador comerciais para calcular as entalpias de formação dos reagentes e produtos e obter a diferença, como na Seção 7.18.

A entalpia de ligação média é a média da variação de entalpia que acompanha a dissociação de um determinado tipo de ligação.

7.21 Variação da entalpia de reação com a temperatura

Suponha que conhecemos a entalpia de reação em uma dada temperatura, mas precisamos conhecê-la em outra temperatura. A temperatura do corpo humano é cerca de 37°C, mas os dados do Apêndice 2A referem-se a 25°C. Será que um aumento 12°C faz muita diferença para a entalpia de reação de um processo metabólico?

As entalpias dos reagentes e produtos aumentam com a temperatura. Se a entalpia total dos reagentes aumenta mais do que a dos produtos quando a temperatura se eleva, então a entalpia de reação de uma reação exotérmica fica mais negativa (Fig. 7.35). Por outro lado, se a entalpia dos produtos aumenta mais do que a dos reagentes quando a temperatura se eleva, então a entalpia de reação fica menos negativa. O aumento de entalpia de uma substância quando a temperatura cresce depende de sua capacidade calorífica, sob pressão constante (Eq. 12b), e é fácil deduzir a **lei de Kirchhoff** (veja o Exercício 7.89).

$$\Delta H°(T_2) = \Delta H°(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_P \qquad (23)^*$$

FIGURA 7.35 Se a capacidade calorífica dos reagentes é maior do que a dos produtos, a entalpia dos reagentes crescerá mais abruptamente com o aumento de temperatura. Se a reação é exotérmica, como neste caso, a entalpia de reação ficará mais negativa. Se a reação é endotérmica, a entalpia de reação se tornará menos positiva e poderá, até mesmo, tornar-se negativa.

Para usar essa expressão, precisamos conhecer ΔC_P, a diferença entre as capacidades caloríficas molares, sob pressão constante, dos produtos e reagentes:

$$\Delta C_P = \sum nC_{P,m}\,(\text{produtos}) - \sum nC_{P,m}\,(\text{reagentes}) \qquad (24)$$

Esses valores podem ser encontrados no Apêndice 2A. Como a diferença entre $\Delta H°(T_2)$ e $\Delta H°(T_1)$ depende da diferença das capacidades caloríficas dos reagentes e produtos – uma diferença que é normalmente pequena – na maior parte dos casos, a entalpia de reação varia muito pouco com a temperatura e, para pequenas diferenças de temperatura, pode ser tratada como constante.

EXEMPLO 7.15

Predição da entalpia de reação em diferentes temperaturas

A entalpia de reação padrão de $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$ é $-92,22$ kJ·mol^{-1}, em 298 K. A síntese industrial ocorre em 450 °C. Qual é a entalpia padrão da reação nessa temperatura?

Antecipe Existem mais moléculas de reagente do que de produto, logo devemos esperar que a capacidade calorífica dos produtos seja inferior à dos reagentes e, portanto, que ΔC_P seja negativo. Se isso for verdade, o aumento de temperatura fará com que ΔH fique mais negativo e a reação, em consequência, mais exotérmica.

O que deveríamos levar em conta? Que as capacidades caloríficas dos reagentes e dos produtos são constantes na faixa de temperatura de interesse.

RESOLVA

Calcule a diferença entre as capacidades caloríficas molares.

$$\Delta C_P = (2\text{ mol})C_{P,m}(NH_3, g) - \{(1\text{ mol})C_{P,m}(N_2, g) + (3\text{ mol})C_{P,m}(H_2, g)\}$$
$$= (2\text{ mol})(35{,}06\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) - \{(1\text{ mol})(29{,}12\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) + (3\text{ mol})(28{,}82\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\}$$
$$= -45{,}46\text{ J·K}^{-1}$$

Encontre $T_2 - T_1$.

$$T_2 - T_1 = (450 + 273\text{ K}) - 298\text{ K} = +425\text{ K}$$

Calcule a variação de entalpia na temperatura final a partir de $\Delta H°(T_2) = \Delta H°(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_P$

$$\Delta H°(450\text{ K}) = -92{,}22\text{ kJ} + (425\text{ K}) \times (-45{,}46\text{ J·K}^{-1})$$
$$= -92{,}22\text{ kJ} - 1{,}932 \times 10^4\text{ J}$$
$$= -92{,}22\text{ kJ} - 19{,}32\text{ kJ} = -111{,}54\text{ kJ}$$

Avalie As contribuições individuais das variações de entalpia dos reagentes e dos produtos estão mostradas na Fig. 7.36. Como antecipamos, ΔC_P é negativo e a reação é mais exotérmica nas temperaturas mais altas.

FIGURA 7.36 Representação das contribuições individuais para a variação da entalpia padrão de reação do Exemplo 7.15.

Teste 7.19A A entalpia da reação $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s)$ é $-3.351\text{ kJ·mol}^{-1}$, em 298 K. Estime seu valor em 1000 °C.

[*Resposta*: −3.378 kJ·mol]

Teste 7.19B A entalpia padrão de formação do nitrato de amônio é $-365{,}56\text{ kJ·mol}^{-1}$, em 298,15 K. Estime seu valor em 250 °C.

A variação da entalpia padrão de reação com a temperatura é dada pela lei de Kirchhoff, Eq. 23, em função da diferença das capacidades caloríficas molares em pressão constante entre os produtos e os reagentes.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Calcular o trabalho executado por um gás devido à expansão (Exemplos 7.1 e 7.2).

❑ 2 Usar a capacidade calorífica de uma substância para calcular o calor necessário para aumentar a temperatura por um dado valor (Exemplo 7.3).

❑ 3 Calcular as mudanças de energia a partir de dados calorimétricos e escrever uma equação termoquímica (Exemplos 7.4 e 7.7).

❑ 4 Enunciar e explicar as implicações da primeira lei da termodinâmica (Seções 7.6 e 7.7).

❑ 5 Calcular as variações de energia interna devido ao calor e ao trabalho (Teste 7.5).

❑ 6 Calcular o trabalho, o calor e a variação de energia interna quando um gás ideal sofre expansão isotérmica (Exemplo 7.5).

❑ 7 Calcular a variação de energia interna quando um gás ideal é aquecido (Exemplo 7.6).

❑ 8 Determinar a entalpia de vaporização (Teste 7.9).

❑ 9 Interpretar a curva de aquecimento de uma substância (Seção 7.12).

❑ 10 Distinguir entre energia interna e entalpia de um processo e descrever como medir cada uma (Seções 7.8 e 7.14).

❑ 11 Determinar a variação de entalpia de uma reação, dada a variação de energia interna e vice-versa (Exemplo 7.8).

❑ 12 Calcular a entalpia de reação total a partir das entalpias das reações em uma sequência de reações usando a lei de Hess (Caixa de Ferramentas 7.1 e Exemplo 7.9).

❑ 13 Calcular a liberação de calor de um combustível (Exemplo 7.10).

☐ 14 Usar as entalpias padrão de formação para calcular a entalpia padrão de uma reação e vice-versa (Exemplos 7.11 e 7.12).

☐ 15 Calcular a entalpia de rede usando o ciclo de Born-Haber (Exemplo 7.13).

☐ 16 Usar as entalpias médias de ligação para estimar a entalpia padrão de uma reação (Exemplo 7.14).

☐ 17 Predizer a entalpia de reação em uma temperatura diferente da temperatura dos dados tabelados (Exemplo 7.15).

EXERCÍCIOS

Sistemas

7.1 Identifique os seguintes sistemas como abertos, fechados ou isolados: (a) café em uma garrafa térmica de ótima qualidade; (b) líquido refrigerante na serpentina de uma geladeira; (c) um calorímetro de bomba no qual benzeno é queimado; (d) gasolina queimando em um motor de automóvel; (e) mercúrio em um termômetro; (f) uma planta viva.

7.2 (a) Descreva três maneiras de aumentar a energia interna de um sistema aberto. (b) Quais desses métodos você poderia usar para aumentar a energia interna de um sistema fechado? (c) Quais desses métodos, se for o caso, você poderia usar para aumentar a energia interna de um sistema isolado?

Primeira lei

7.3 O ar de uma bomba de bicicleta é comprimido quando se empurra o pistão. Se o diâmetro interno da bomba é 3,0 cm e o pistão foi empurrado por 20. cm sob uma pressão de 2,00 atm, (a) quanto trabalho foi feito na compressão? (b) O trabalho é positivo ou negativo em relação ao ar da bomba?

7.4 Os quatro cilindros de um novo tipo de motor de combustão têm, cada um, um deslocamento de 3,60 L. (Em outras palavras, o volume de cada cilindro se expande 3,60 L cada vez que o combustível entra em ignição.) (a) Se cada pistão dos quatro cilindros é movido com uma pressão de 1,80 kbar e ocorre ignição nos cilindros a cada segundo, quanto trabalho o motor é capaz de executar em 1,00 minuto? (b) O trabalho é positivo ou negativo em relação ao motor e seus componentes?

7.5 Uma amostra de gás aquecida em um cilindro consome 524 kJ de energia na forma de calor. Ao mesmo tempo, um pistão comprime o gás e realiza 340 kJ de trabalho. Qual é a variação de energia interna do gás durante o processo?

7.6 Uma amostra de gás em um sistema com pistão se expande, realizando 536 kJ de trabalho sobre a vizinhança ao mesmo tempo que 214 kJ de calor são adicionados ao gás. (a) Qual é a variação de energia interna do gás durante o processo? (b) A pressão do gás será maior ou menor no término do processo?

7.7 A energia interna de um sistema aumentou 982 J quando ele absorveu 492 J de calor. (a) O trabalho foi realizado contra ou a favor do sistema? (b) Quanto trabalho foi realizado?

7.8 (a) Calcule o valor de w realizado para um sistema que libera 216 kJ de calor em um processo para o qual a diminuição da energia interna é 184 kJ. (b) O trabalho foi realizado contra ou a favor do sistema durante o processo?

7.9 Um gás em um cilindro foi colocado em um aquecedor e ganhou 5.500 kJ de energia na forma de calor. Se o volume do cilindro aumentou de 345 mL para 1.846 mL contra uma pressão atmosférica de 750. Torr durante o processo, qual é a variação de energia interna do gás no cilindro?

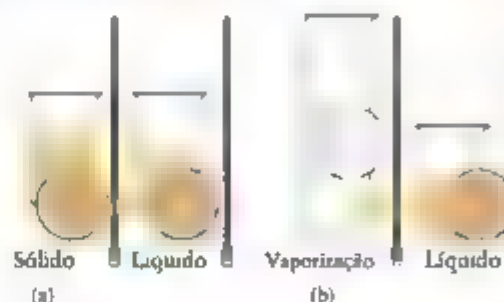
7.10 Um aquecedor elétrico de 100. W ($1\ W = 1\ J\cdot s^{-1}$) opera por 10,0 min para aquecer um gás em um cilindro. Ao mesmo tempo, o gás se expande de 2,00 L até 10,00 L contra uma pressão atmosférica constante de 0,975 atm. Qual é a variação de energia interna do gás?

7.11 Em um cilindro de combustão, a variação de energia interna total produzida pela queima de um combustível é −2.573 kJ. O sistema de resfriamento que circunda o cilindro absorve 947 kJ na forma de calor. Quanto trabalho pode ser realizado pelo combustível do cilindro?

7.12 Um animal de laboratório se exercita em um moinho ligado a um peso de massa igual a 250 g por uma roldana. O trabalho executado pelo animal elevou o peso até 1,32 m. Ao mesmo tempo, o animal perdeu 8,0 J de energia na forma de calor. Ignore outras perdas e trate o animal como um sistema fechado. Qual foi a variação de energia interna do animal?

7.13 Em um processo adiabático, não ocorre transferência de energia na forma de calor. Diga se cada uma das declarações seguintes sobre um processo adiabático em um sistema fechado é sempre verdadeira, sempre falsa, ou verdadeira sob certas condições (especifique as condições): (a) $\Delta U = 0$; (b) $q = 0$; (c) $q < 0$; (d) $\Delta U = q$; (e) $\Delta U = w$.

7.14 Diga se cada uma das declarações seguintes sobre um processo em um sistema fechado em volume constante é sempre verdadeira, sempre falsa, ou verdadeira sob certas condições (especifique as condições): (a) $\Delta U = 0$; (b) $w = 0$; (c) $w < 0$; (d) $\Delta U = q$; (e) $\Delta U = w$.

7.15 Os desenhos abaixo mostram uma visão molecular de um sistema que varia em temperatura constante. Diga, em cada caso, se calor é absorvido ou perdido pelo sistema, se trabalho de expansão é executado no sistema ou pelo sistema, e prediga os sinais de q e w no processo.

7.16 Os desenhos abaixo mostram uma visão molecular de um sistema que varia. Diga, em cada caso, se calor é absorvido ou perdido pelo sistema, se trabalho de expansão é executado no sistema ou pelo sistema, e prediga os sinais de q e w no processo.

7.17 (a) Calcule o calor que deve ser fornecido a uma chaleira de cobre de massa 500,0 g, que contém 400,0 g de água, para aumentar sua temperatura de 22,0°C até o ponto de ebulição da água, 100,0°C. (b) Que percentagem do calor foi usada para aumentar a temperatura da água? (Veja a Tabela 7.2.)

7.18 (a) Calcule o calor que deve ser fornecido a um recipiente de 500 g de aço inox, que contém 400,0 g de água, para elevar sua temperatura de 22,0°C até o ponto de ebulição da água, 100,0°C. (b) Que percentagem do calor foi usada para aumentar a temperatura da água? (c) Compare essas respostas com as do Exercício 7.17. (Veja a Tabela 7.2.)

7.19 Uma peça de cobre de massa 20,0 g, em 100,0°C, foi colocada em um recipiente isolado de capacidade calorífica desprezível, que continha 50,7 g de água em 22,0°C. Calcule a temperatura final da água. Suponha que não houve perda de energia para a vizinhança.

7.20 Uma peça de metal de massa 20,0 g, em 100,0°C, foi colocada em um calorímetro que continha 50,7 g de água em 22,0°C. A temperatura final da mistura é 25,7°C. Qual é a capacidade calorífica específica do metal? Suponha que não houve perda de energia para a vizinhança.

7.21 Um calorímetro foi calibrado com um aquecedor elétrico, que forneceu 22,5 kJ de energia e aumentou a temperatura desse calorímetro e da água do banho de 22,45°C para 23,97°C. Qual é a capacidade calorífica do calorímetro?

7.22 A entalpia de combustão do ácido benzoico, C_6H_5COOH, que é muito usado para calibrar calorímetros, é $-3.227\ kJ \cdot mol^{-1}$. Quando 1,453 g de ácido benzoico foi queimado em um calorímetro, a temperatura aumentou 2,265°C. Qual é a capacidade calorífica do calorímetro?

7.23 Calcule o trabalho em cada um dos seguintes processos, começando com uma amostra de gás em um sistema com pistão com $T = 305$ K, $P = 1,79$ atm e $V = 4,29$ L: (a) expansão irreversível contra a pressão externa constante de 1,00 atm, até o volume final 6,52 L, (b) expansão reversível isotérmica até o volume final 6,52 L.

7.24 Uma amostra de gás em um cilindro de volume 3,42 L, em 298 K e 2,57 atm, se expande até 7,39 L por dois caminhos diferentes. O caminho A é isotérmico e a expansão é reversível. O caminho B envolve duas etapas. Na primeira, o gás é resfriado em volume constante até 1,19 atm. Na segunda, o gás é aquecido e se expande contra uma pressão externa constante de 1,19 atm, até o volume final de 7,39 L. Calcule o trabalho realizado nos dois processos.

Entalpia

7.25 Que substância molecular tem maior capacidade calorífica molar, NO ou NO_2? Por quê?

7.26 Explique por que as capacidades caloríficas do metano e do etano diferem dos valores esperados para um gás monoatômico ideal e, também, uma da outra. Os valores de C_P são 35,31 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ para CH_4 e 52,63 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ para C_2H_6.

7.27 Calcule o calor liberado por 5,025 g de Kr(g), em 0,400 atm, que esfria de 97,6°C até 25,0°C, (a) em pressão constante e (b) em volume constante. Suponha que o criptônio comporta-se como um gás ideal.

7.28 Calcule o calor que deve ser adicionado a 0,104 g de Ne(g), em 0,250 atm, para elevar sua temperatura de 22,0°C até 60,0°C (a) em pressão constante e (b) em volume constante. Imagine que o neônio comporta-se como um gás ideal.

7.29 Para cada um dos seguintes átomos e moléculas, prediga a contribuição feita pelos movimentos moleculares para a capacidade calorífica, $C_{V,m}$: (a) HCN; (b) C_2H_6; (c) Ar; (d) HBr.

7.30 Para cada uma das seguintes moléculas, prediga a contribuição feita pelos movimentos moleculares para a capacidade calorífica, $C_{V,m}$: (a) NO; (b) NH_3; (c) HClO; (d) SO_2.

7.31 A radiação, em um forno de micro-ondas, é absorvida pela água da comida que se quer aquecer. Quantos fótons de comprimento de onda 4,50 mm são necessários para aquecer 350. g de água de 25°C até 100°C? Suponha que toda a energia é usada no aumento de temperatura.

7.32 Duas amostras, uma de 1 mol de N_2 e a outra de 1 mol de CH_4, estão em balões idênticos mas separados, cuja temperatura é igual a 500. K. Cada uma delas ganha 1200. J de calor em volume constante. Será que a temperatura final das duas amostras é a mesma? Se não, qual delas chega à temperatura mais alta? Justifique seu raciocínio.

7.33 A contribuição dos modos vibracionais de alta temperatura para a capacidade calorífica molar de um sólido em volume constante é R para cada modo de vibração. Portanto, para um sólido monoatômico, a capacidade calorífica molar em volume constante é aproximadamente $3R$. (a) A capacidade calorífica específica de um determinado sólido monoatômico é 0,392 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$. O cloreto deste elemento (XCl_2) contém 52,7% de cloro em massa. Identifique o elemento. (b) Esse elemento cristaliza em uma célula unitária cúbica de face centrada e seu raio atômico é 128 pm. Qual é a densidade desse sólido?

7.34 Estime a capacidade calorífica molar (em volume constante) do gás dióxido de enxofre. Além dos movimentos translacional e rotacional, existe movimento vibracional. A contribuição de cada grau de liberdade vibracional para a capacidade calorífica molar é R. A temperatura necessária para que os modos vibracionais fiquem acessíveis é aproximadamente $\theta = h\nu_{vib}/k$, em que k é a constante de Boltzmann. Os modos vibracionais têm frequências $3,5 \times 10^{13}$ Hz, $4,1 \times 10^{13}$ Hz e $1,6 \times 10^{13}$ Hz. (a) Qual é o limite de alta temperatura da capacidade calorífica molar em volume constante? (b) Qual é a capacidade calorífica molar, em volume constante, em 1000. K? (c) Qual é a capacidade calorífica molar, em volume constante, na temperatura normal?

7.35 (a) Em seu ponto de ebulição, a vaporização de 0,579 mol de $CH_4(l)$ requer 4,76 kJ de calor. Qual é a entalpia de vaporização do metano? (b) Um aquecedor elétrico foi imerso em um frasco de etanol, C_2H_5OH, em ebulição e 22,45 g de etanol foram vaporizados quando 21,2 kJ de energia foram fornecidos. Qual é a entalpia de vaporização do etanol?

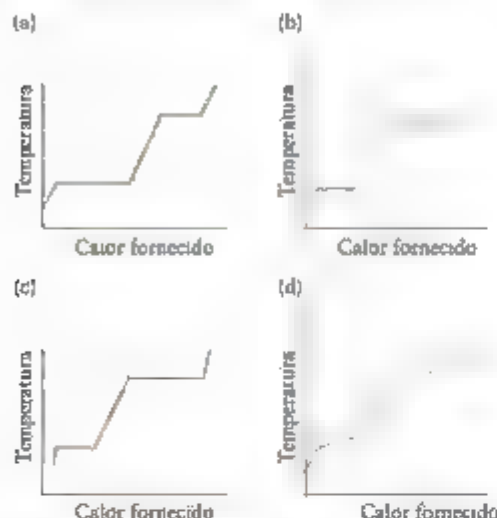
7.36 (a) Quando 25,23 g de metanol, CH_3OH, congelaram, 4,01 kJ de calor foram liberados. Qual é a entalpia de fusão do metanol? (b) Uma amostra de benzeno foi vaporizada à pressão reduzida, em 25°C. Quando se forneceram 37,5 kJ de calor, ocorreu a vaporização de 95 g de benzeno líquido. Qual é a entalpia de vaporização do benzeno, em 25°C?

7.37 Quanto calor é necessário para converter 80,0 g de gelo, que está em 0,0°C, em água, em 20°C (veja as Tabelas 7.2 e 7.3)?

7.38 Se começamos com 325 g de água a 30 °C, quanto calor é preciso adicionar para converter todo o líquido em vapor, em 100 °C (veja as Tabelas 7.2 e 7.3)?

7.39 Coloca-se um cubo de gelo de 50,0 g, em 0°C, em um copo que contém 400,0 g de água, em 45,0°C. Qual é a temperatura final do sistema (veja as Tabelas 7.2 e 7.3)? Suponha que não há perda de calor para a vizinhança.

7.40 Quando 25,0 g de um metal, em 90°C, são colocados em 50,0 g de água, em 25°C, a temperatura da água sobe até 29,8°C. Qual é a capacidade calorífica específica do metal (veja a Tabela 7.2)?

7.41 Os dados seguintes foram obtidos para um novo composto usado em cosméticos: $\Delta H_{fus} = 10{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta H_{vap} = 20{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}$; capacidades caloríficas: 30 $J\cdot mol^{-1}$ para o sólido, 60 $J\cdot mol^{-1}$ para o líquido e 30 $J\cdot mol^{-1}$ para o gás. Qual das curvas de aquecimento se aplica aos dados do composto?

7.42 Use as seguintes informações para construir uma curva de aquecimento para o bromo, de −7,2°C até 70,0°C. A capacidade calorífica molar do bromo líquido é 75,69 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ e a do bromo como vapor é 36,02 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. A entalpia de vaporização do bromo líquido é 30,91 $kJ\cdot mol^{-1}$. O bromo funde em −7,2°C e entra em ebulição em 58,78°C.

Entalpias de reação

7.43 O dissulfeto de carbono pode ser preparado a partir do coque (uma forma impura de carbono) e do enxofre elementar.

$$4\,C(s) + S_8(s) \longrightarrow 4\,CS_2(l) \qquad \Delta H° = +358{,}8\ kJ$$

(a) Qual é o calor absorvido na reação de 1,25 mol de S_8? (b) Calcule o calor absorvido na reação de 197 g de carbono com excesso de enxofre. (c) Se o calor absorvido na reação foi 415 kJ, quanto CS_2 foi produzido?

7.44 A oxidação de nitrogênio no exaustor quente de motores de jatos e de automóveis ocorre pela reação

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H° = +180{,}6\ kJ$$

(a) Qual é o calor absorvido na formação de 1,55 mol de NO? (b) Qual é o calor absorvido na oxidação de 5,45 L de nitrogênio, em 1,00 atm e 273 K? (c) Quando a oxidação de N_2 a NO foi completada em um calorímetro de bomba, o calor absorvido medido foi igual a 492 J. Que massa de gás nitrogênio foi oxidada?

7.45 A combustão de octano é expressa pela equação termoquímica

$$C_8H_{18}(l) + \tfrac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -5471\ kJ$$

(a) Estime a massa de octano que deveria ser queimada para produzir calor suficiente para aquecer o ar de uma sala de 12 pés × 12 pés × 8 pés de 40.°F até 78°F, em um dia frio de inverno. Use a composição normal do ar para determinar sua densidade e considere a pressão igual a 1,00 atm. (b) Qual é o calor gerado na combustão de 1,0 galão de gasolina (imagine que ela é composta exclusivamente de octano)? A densidade do octano é 0,70 $g\cdot mL^{-1}$.

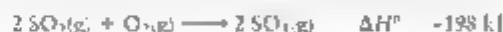
7.46 Motores a vapor movidos a carvão usam o calor do carvão queimando para aquecer a água. Suponha que um carvão de densidade 1,5 $g\cdot cm^{-3}$ é carbono puro (ele é de fato muito mais complicado, mas esta é uma primeira aproximação razoável). A combustão do carbono é descrita pela equação

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394\ kJ$$

(a) Calcule o calor produzido quando um pedaço de carvão de 7,0 cm × 6,0 cm × 5,0 cm é queimado. (b) Estime a massa de água que pode ser aquecida de 25°C até 100.°C na queima desse pedaço de carvão.

7.47 Um estudante vai à escola diariamente de bicicleta, um percurso de 10. milhas nos dois sentidos, que leva 30. minutos, em cada direção. O estudante utiliza 1.250 $kJ\cdot h^{-1}$ no esforço de pedalar. A mesma distância necessitaria 0,40 galão de gasolina em um automóvel. Suponha que o estudante vai à escola 150 dias por ano e que a entalpia de combustão da gasolina é igual à entalpia de combustão do octano, cuja densidade é 0,702 $g\cdot cm^{-3}$ (3,785 L = 1,000 galão). Qual é a energia gasta, em um ano, nessa jornada (a) pela bicicleta e (b) pelo automóvel?

7.48 Calcule o calor gerado por um mistura de 13,4 L de dióxido de enxofre, em 1,00 atm e 273 K e 15,0 g de oxigênio na reação

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H° = -198\ kJ$$

7.49 Em uma reação, em pressão constante, $\Delta H = -15$ kJ, e 22 kJ de trabalho de expansão foram realizados pelo sistema. Qual é o valor de ΔU no processo?

7.50 Em uma reação, em pressão constante, $\Delta U = -72$ kJ, e 35 kJ de trabalho de expansão foram realizados pelo sistema. Qual é o valor de ΔH no processo?

7.51 O difluoreto de oxigênio é um gás incolor, muito venenoso, que reage com o vapor de água para produzir O_2, HF e calor:

$$OF_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow O_2(g) + 2HF(g) \qquad \Delta H = -318\ kJ$$

Qual é a variação de energia interna na reação de 1,00 mol de OF_2?

7.52 Uma etapa na produção de hidrogênio como combustível é a reação do metano com o vapor de água:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Ni} CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H = -318\ kJ$$

Qual é a variação de energia interna na produção de 1,00 mol de H_2?

7.53 O ácido clorídrico oxida o metal zinco em uma reação que produz gás hidrogênio e íons cloreto. Uma peça de metal foi colocada em um aparelho que contém 800. mL de 0,500 M de HCl(aq). Se a temperatura inicial da solução de ácido clorídrico é 25°C, qual é a temperatura final da solução? Suponha que a densidade e a capacidade calorífica molar da solução de ácido clorídrico são iguais às da água e que todo o calor é usado para aumentar a temperatura da solução.

7.54 O "gás de síntese" é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano e alguns gases incombustíveis. Um certo gás de síntese contém, por volume, 40,0% de monóxido de carbono, 25,0% de gás hidrogênio e 10,0% de gases incombustíveis. A diferença é metano. Que volume desse gás deve ser queimado para fazer subir 5°C a temperatura de 5,5 L de água. Suponha que o gás está sob 1,0 atm e 298 K e que os três gases são completamente oxidados na reação de combustão.

7.55 A entalpia de formação do trinitro-tolueno (TNT) é −67 kJ·mol^{-1} e a densidade, 1,65 g·cm^{-3}. Em princípio, ele poderia ser usado como combustível de foguetes, com os gases formados na decomposição saindo para dar o impulso necessário. Na prática, é claro, ele seria extremamente perigoso como combustível, porque é sensível ao choque. Explore seu potencial como combustível de foguete, calculando a densidade de entalpia (a entalpia liberada por litro) na reação

$$4\ C_7H_5N_3O_6(s) + 21\ O_2(g) \longrightarrow 28\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) + 6\ N_2(g)$$

7.56 A mistura de um gás natural está sendo queimada em uma usina de energia elétrica na velocidade de 13,0 mols por minuto. (a) Se o combustível contém 9,3 mols de CH_4, 3,1 mols de C_2H_6, 0,40 mol de C_3H_8 e 0,20 mol de C_4H_{10}, que massa de $CO_2(g)$ está sendo produzida por minuto? (b) Quanto calor está sendo liberado por minuto?

7.57 A reação de 1,40 g de monóxido de carbono com excesso de vapor de água para produzir os gases dióxido de carbono e hidrogênio em um calorímetro de bomba eleva a temperatura do calorímetro de 22,113°C até 22,799°C. A capacidade calorífica total do calorímetro é 3,00 kJ·(°C)$^{-1}$. (a) Escreva a equação balanceada da reação. (b) Calcule a variação de energia interna, ΔU, para a reação de 1,00 mol de CO(g).

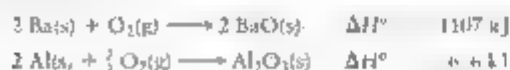
7.58 A energia interna de combustão do ácido benzoico é conhecida (−3 251 kJ·mol^{-1}). Quando um calorímetro de bomba foi calibrado pela queima de 0,825 g de ácido benzoico em oxigênio, a temperatura aumentou 1,94°C. Uma amostra do açúcar D-ribose ($C_5H_{10}O_5$), foi, então, queimada no mesmo calorímetro na presença de excesso de oxigênio para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. A temperatura do calorímetro subiu de 21,81°C para 22,72°C. (a) Escreva a equação balanceada da combustão. (b) Calcule a variação de energia interna, ΔU, para a reação de 1,00 mol de moléculas de ribose.

A lei de Hess

7.59 As entalpias padrão de combustão da grafita e do diamante são −393,51 kJ·mol^{-1} e −395,41 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Calcule a variação na entalpia molar da transição grafita ⟶ diamante.

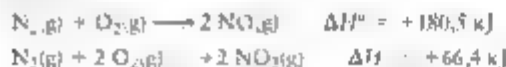
7.60 O elemento enxofre existe em várias formas, das quais o enxofre rômbico é a mais estável, nas condições normais. O enxofre monoclínico é ligeiramente menos estável. As entalpias padrão da combustão das duas formas (a dióxido de enxofre) são −296,83 kJ·mol^{-1} e −297,16 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Calcule a variação da entalpia molar da transição rômbico ⟶ monoclínico.

7.61 O metal bário é produzido pela reação do metal alumínio com óxido de bário

$$2\ Ba(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ BaO(s) \qquad \Delta H° = -1107\ kJ$$
$$2\ Al(s) + \tfrac{3}{2}\ O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) \qquad \Delta H° = \text{[illegible]}$$

Calcule, a partir das entalpias padrão de reação, a entalpia para a produção do metal bário na reação:

$$3\ BaO(s) + 2\ Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\ Ba(s)$$

7.62 Na fabricação de ácido nítrico pela oxidação da amônia, o primeiro produto é óxido nítrico, que é depois oxidado a dióxido de nitrogênio.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H° = +180,5\ kJ$$
$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = +66,4\ kJ$$

Calcule, a partir das entalpias padrão de reação, a entalpia padrão de reação da oxidação do óxido nítrico a dióxido de nitrogênio:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

7.63 Determine a entalpia da reação de hidrogenação do etino a etano, $C_2H_2(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$, a partir dos seguintes dados: $\Delta H_c°(C_2H_2, g) = -1300.$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H_c°(C_2H_6, g) = -1560.$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H_c°(H_2, g) = -286.$ kJ·mol^{-1}.

7.64 Determine a entalpia da reação de combustão parcial do metano a monóxido de carbono, $2\ CH_4(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) + 4\ H_2O(l)$, de $\Delta H_c°(CH_4, g) = -890.$ kJ·mol^{-1} e $\Delta H_c°(CO, g) = -283,0$ kJ·mol^{-1}.

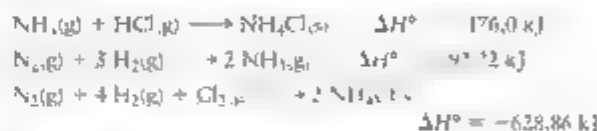
7.65 Use as entalpias padrão de formação do Apêndice 2A e calcule a entalpia padrão da reação do ácido nítrico puro com hidrazina:

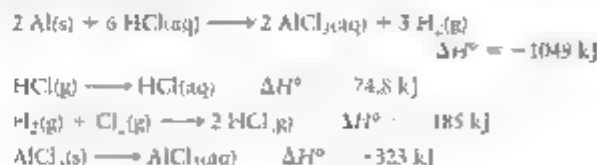
$$4\ HNO_3(l) + 5\ N_2H_4(l) \longrightarrow 7\ N_2(g) + 12\ H_2O(l)$$

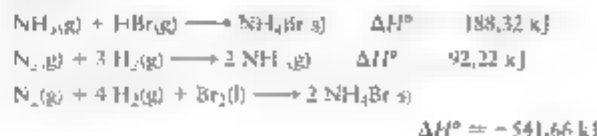
7.66 Use as entalpias padrão de formação do Apêndice 2A e calcule a entalpia padrão da reação da calcita com ácido clorídrico:

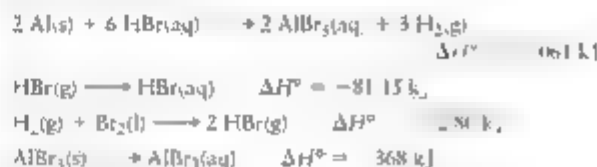
$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

7.67 Calcule a entalpia de reação da síntese do gás cloreto de hidrogênio, $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$, a partir das seguintes informações:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s) \qquad \Delta H° = -176,0\ kJ$$
$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = \text{9[illegible]2 kJ}$$
$$N_2(g) + 4\ H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NH_4Cl(s) \qquad \Delta H° = -628,86\ kJ$$

7.68 Calcule a entalpia de reação da formação do cloreto de alumínio anidro, $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s)$, a partir das seguintes informações:

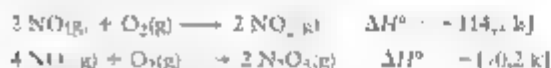
$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g) \qquad \Delta H° = -1049\ kJ$$
$$HCl(g) \longrightarrow HCl(aq) \qquad \Delta H° = -74,8\ kJ$$
$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g) \qquad \Delta H° = -185\ kJ$$
$$AlCl_3(s) \longrightarrow AlCl_3(aq) \qquad \Delta H° = -323\ kJ$$

7.69 Calcule a entalpia de reação da síntese do gás brometo de hidrogênio, $2\ H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ HBr(g)$, a partir das seguintes informações:

$$NH_3(g) + HBr(g) \longrightarrow NH_4Br(s) \qquad \Delta H° = -188,32\ kJ$$
$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92,22\ kJ$$
$$N_2(g) + 4\ H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ NH_4Br(s) \qquad \Delta H° = -541,66\ kJ$$

7.70 Calcule a entalpia de reação da formação do brometo de alumínio anidro, $2\ Al(s) + 3\ Br_2(l) \longrightarrow 2\ AlBr_3(s)$, a partir das seguintes informações:

$$2\ Al(s) + 6\ HBr(aq) \longrightarrow 2\ AlBr_3(aq) + 3\ H_2(g) \qquad \Delta H° = \text{[illegible]061 kJ}$$
$$HBr(g) \longrightarrow HBr(aq) \qquad \Delta H° = -81,15\ kJ$$
$$H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ HBr(g) \qquad \Delta H° = \text{[illegible]}$$
$$AlBr_3(s) \longrightarrow AlBr_3(aq) \qquad \Delta H° = -368\ kJ$$

Entalpias padrão de formação

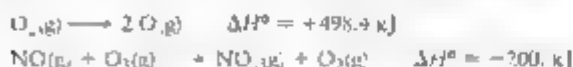
7.71 Calcule a entalpia padrão de formação do pentóxido de dinitrogênio a partir dos seguintes dados:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -114,1\ kJ$$

$$4\,NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2O_5(g) \qquad \Delta H^\circ = -110,2\ kJ$$

e da entalpia padrão de formação do óxido nítrico, NO (veja o Apêndice 2A).

7.72 Uma reação importante que ocorre na atmosfera é $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + O(g)$, que é provocada pela luz do Sol. Que energia deve ser fornecida pelo Sol para que ela ocorra? Calcule a entalpia padrão da reação a partir das seguintes informações:

$$O_2(g) \longrightarrow 2\,O(g) \qquad \Delta H^\circ = +498,4\ kJ$$

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -200.\ kJ$$

e de outros dados do Apêndice 2A.

7.73 Calcule a entalpia padrão de formação do $PCl_5(s)$ a partir da entalpia de formação do $PCl_3(l)$ (veja o Apêndice 2A) e de $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$, $\Delta H^\circ = -124\ kJ$.

7.74 Use as entalpias padrão de formação do Apêndice 2A para calcular a entalpia padrão de reação de cada um dos seguintes processos:

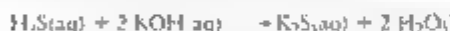
(a) o estágio final na produção de ácido nítrico:

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

(b) a obtenção industrial do trifluoreto de boro:

$$B_2O_3(s) + 3\,CaF_2(s) \longrightarrow 2\,BF_3(g) + 3\,CaO(s)$$

(c) a formação de um sulfeto pela ação do sulfeto de hidrogênio em uma solução de uma base em água

$$H_2S(aq) + 2\,KOH(aq) \longrightarrow K_2S(aq) + 2\,H_2O(l)$$

7.75 Use as informações dadas nas Tabelas 7.3, 7.7 e 7.8 para estimar a entalpia de formação de cada um dos seguintes compostos no estado *líquido*. A entalpia de sublimação do carbono é $+717\ kJ\cdot mol^{-1}$. (a) H_2O; (b) metanol, CH_3OH; (c) benzeno, C_6H_6 (sem ressonância); (d) benzeno (C_6H_6) (com ressonância).

7.76 Use as informações dadas nas Tabelas 7.3, 7.7 e 7.8 para estimar a entalpia de formação de cada um dos seguintes compostos no estado *líquido*. A entalpia de sublimação do carbono é $+717\ kJ\cdot mol^{-1}$. (a) NH_3; (b) etanol, CH_3CH_2OH; (c) acetona, CH_3COCH_3.

Ciclo de Born-Haber

7.77 Use a Fig. 1.54, os Apêndices 2A e 2D e os dados abaixo para calcular a entalpia de rede de Na_2O: $\Delta H_f^\circ(Na_2O) = -409\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(O, g) = +249\ kJ\cdot mol^{-1}$.

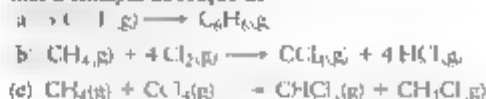
7.78 Use a Fig. 1.54, os Apêndices 2A e 2D e os dados abaixo para calcular a entalpia de rede de $AlCl_3$: $\Delta H_f^\circ(Al, g) = +326\ kJ\cdot mol^{-1}$.

7.79 Complete a seguinte tabela (todos os valores são dados em quilojoules por mol).

Composto MX	ΔH_f° M(g)	Energia de ionização M	ΔH_f° X(g)	Afinidade eletrônica X	ΔH_L MX	ΔH_f° MX(s)
(a) NaCl	108	494	122	+349	787	?
(b) KBr	89	418	97	+325	?	−394
(c) RbF	?	402	79	+328	774	−558

7.80 Suponha que a entalpia de rede de $NaCl_2$ seja igual à de $MgCl_2$ e use argumentos de entalpia baseados nos dados do Apêndice 2A, do Apêndice 2D e da Fig. 1.54 para explicar por que $NaCl_2$ é um composto improvável.

Entalpias de ligação

7.81 Use as entalpias de ligação das Tabelas 7.7 e 7.8 para estimar a entalpia de reação de

(a) $3\,C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(g)$

(b) $CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + 4\,HCl(g)$

(c) $CH_4(g) + CCl_4(g) \longrightarrow CHCl_3(g) + CH_3Cl(g)$

7.82 Use as entalpias de ligação das Tabelas 7.7 e 7.8 para estimar a entalpia de reação de

(a) $HCl(g) + F_2(g) \longrightarrow HF(g) + ClF(g)$, dado que

$$\Delta H_f(ClF) = -56\ kJ\cdot mol^{-1}$$

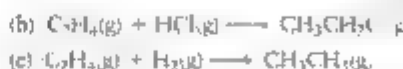
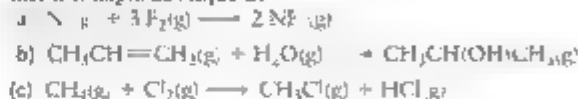
(b) $C_2H_4(g) + HCl(g) \longrightarrow CH_3CH_2Cl(g)$

(c) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3CH_3(g)$

7.83 Use as entalpias de ligação das Tabelas 7.7 e 7.8 para estimar a entalpia de reação de

(a) $N_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,NF_3(g)$

(b) $CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3(g)$

(c) $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

7.84 A entalpia de ligação em NO é $632\ kJ\cdot mol^{-1}$ e a de cada ligação N–O em NO_2 é $469\ kJ\cdot mol^{-1}$. Use as estruturas de Lewis e as entalpias de ligação médias dadas na Tabela 7.8 para explicar (a) a diferença nas entalpias de ligação das duas moléculas; (b) o fato de as entalpias de ligação das duas ligações, em NO_2, serem iguais.

7.85 O benzeno é mais estável e menos reativo do que o esperado pelas estruturas de Kekulé. Use as entalpias de ligação médias da Tabela 7.8 para calcular o abaixamento de energia por mol, decorrente da ressonância entre as estruturas de Kekulé do benzeno.

7.86 Decida se a substituição de uma ligação dupla carbono-carbono por duas ligações simples é energeticamente favorável: use as Tabelas 7.7 e 7.8 para calcular a entalpia de reação de conversão do eteno, C_2H_4, em etano, C_2H_6. A reação é $H_2C{=}CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3{-}CH_3(g)$.

Variação da entalpia de reação com a temperatura

7.87 (a) Use os dados do Apêndice 2A e calcule a entalpia de vaporização do benzeno (C_6H_6), em 298,2 K. A entalpia padrão de formação do benzeno gasoso é $+82,93\ kJ\cdot mol^{-1}$. (b) Sabendo que $C_{P,m} = 136,1\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ para o benzeno líquido e $C_{P,m} = 81,67\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ para o benzeno gasoso, calcule a entalpia de vaporização do benzeno em seu ponto de ebulição (353,2 K). (c) Compare o valor obtido na parte (b) com o encontrado na Tabela 7.3. Qual é a fonte da diferença entre os dois números?

7.88 (a) Use os dados do Apêndice 2A e calcule a entalpia necessária para vaporizar 1 mol de $CH_3OH(l)$, em 298,2 K. (b) Sabendo que a capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, do metanol líquido é $81,6\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ e que a do metanol gasoso é $43,89\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, calcule a entalpia de vaporização do metanol no seu ponto de ebulição (64,7°C). (c) Compare o valor obtido em (b) com o encontrado na Tabela 7.3. Qual é a origem da diferença entre esses valores?

7.89 Derive a lei de Kirchhoff para uma reação da forma $A + 2\,B \longrightarrow 3\,C + D$, levando em conta a variação de entalpia molar de cada substância quando a temperatura aumenta de T_1 até T_2.

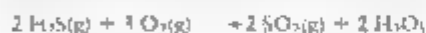
7.90 Use as estimativas das capacidades caloríficas molares, em volume constante, dadas no texto (como múltiplos de R) para calcular a variação de entalpia de reação de $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ quando a temperatura aumenta de 300. K até 500. K. Ignore as contribuições vibracionais para a capacidade calorífica. Na temperatura mais elevada, a reação é mais exotérmica ou menos exotérmica?

Exercícios integrados

7.91 Qual é o calor necessário para converter um bloco de gelo de 42,30 g, em −5,042°C, em vapor de água em 150,35°C?

7.92 Uma peça de aço inoxidável de massa 155,7 g, aquecida até 475°C, foi rapidamente imersa em 25,34 g de gelo, em −24°C, em um frasco isolado que foi imediatamente selado. (a) Se não houver perda de energia para a vizinhança, qual será a temperatura final do sistema? (b) Que fases de água estarão presentes e em que quantidades, quando o sistema atingir a temperatura final?

7.93 O petróleo bruto com frequência é contaminado pelo gás sulfeto de hidrogênio, que é venenoso. O processo Claus para a extração de enxofre do petróleo tem duas etapas:

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$
$$2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$$

(a) Escreva uma equação termoquímica para a reação total que não contém SO_2. (b) Que variação de entalpia seria associada com a produção de 60,0 kg de enxofre? (c) Teria o reator de ser esfriado ou aquecido para manter constante a temperatura?

7.94 Uma reação que está sendo estudada para gerar oxigênio a partir de dióxido de carbono em voos espaciais longos tem as duas etapas seguintes:

$$CO_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C(s) + 2\,H_2O(l)$$
$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

(a) Escreva uma equação termoquímica para a reação total. (b) Que variação de entalpia seria associada com a produção de 45,0 L de oxigênio em 0,80 atm e 300 K? (c) Teria o reator de ser esfriado ou aquecido para manter constante a temperatura?

7.95 A capacidade calorífica do iodo líquido é 80,7 J·K^{-1}·mol^{-1} e a entalpia de vaporização do iodo é 41,96 kJ·mol^{-1} no ponto de ebulição (184,3°C). Use esses dados e as informações do Apêndice 2A para calcular a entalpia de fusão do iodo em 25°C.

7.96 Uma banheira comum pode conter 100. galões de água. (a) Calcule a massa de gás natural que seria necessário queimar para elevar a temperatura da água de uma banheira desse tamanho de 65°F até 108°F. Suponha que o gás natural é metano puro, CH_4. (b) A que volume de gás, em 25°C e 1,00 atm de pressão, essa massa corresponde? Veja a Tabela 7.4.

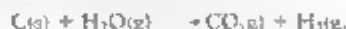
7.97 Em 1750, Joseph Black fez um experimento que levou à descoberta das entalpias de fusão. Ele colocou duas amostras de 150. g de água em 0,00°C (uma amostra sólida e a outra líquida) em uma sala mantida na temperatura constante de 5,00°C. Em seguida, ele observou o tempo necessário para que cada amostra chegasse à temperatura final. O líquido chegou a 5,00°C após 30,0 min. O gelo, porém, levou 10,5 h para atingir 5,00°C. Ele concluiu que a diferença de tempo necessária para chegar à mesma temperatura final correspondia à diferença de calor necessária para aumentar as temperaturas das amostras. Use os dados de Black para calcular a entalpia de fusão do gelo em kJ·mol^{-1}. Use a capacidade calorífica conhecida da água líquida.

7.98 (a) Calcule o trabalho associado à expansão isotérmica e reversível de 1,000 mol de um gás ideal de 7,00 L até 15,50 L, em 25,0°C. (b) Calcule o trabalho associado com a expansão adiabática irreversível da amostra de gás descrita na parte (a) contra uma pressão atmosférica constante de 760. Torr. (c) Como se compara a temperatura do gás na parte (b) com a temperatura do gás na parte (a), após a expansão?

7.99 A anilina, $C_6H_5NH_2(l)$, é um derivado do benzeno em que um átomo de hidrogênio foi substituído por um grupo NH_2. (a) Escreva a equação balanceada da combustão da anilina. (b) Qual é a massa de cada produto quando 0,1754 g de anilina é queimado em excesso de oxigênio? (c) Se o calorímetro de bomba no qual essa reação foi feita tinha um volume de 355 mL, qual foi a pressão mínima de oxigênio, em 23°C, usada para garantir a combustão completa? Considere desprezível o volume da anilina.

7.100 Calcule o trabalho executado pela reação descrita no Exercício 7.53 e dê o sinal correto. Considere a reação como aberta para a vizinhança contra uma pressão externa constante de 1,00 atm e 25°C.

7.101 (a) Será que a produção de gás de água (um combustível industrial barato de baixo grau calorífico) é um processo exotérmico ou endotérmico? A reação é

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

(b) Calcule a variação de entalpia da produção de 200. L de hidrogênio, em 500. Torr e 65°C, que ocorre nessa reação.

7.102 A companhia de cereais ABC está desenvolvendo um novo tipo de cereal para o desjejum, para competir com um produto rival, que eles chamam de Marca X. Pediram-lhe que comparasse o conteúdo de energia dos dois cereais para ver se o novo produto da ABC tem menos calorias. Você, então, queimou amostras de 1,00 g dos cereais com oxigênio em um calorímetro de capacidade calorífica 600. J·(°C)$^{-1}$. Quando a amostra de cereal da Marca X queimou, a temperatura aumentou de 300,2 K até 309,0 K. Quando a amostra do cereal da ABC queimou, a temperatura subiu de 299,0 K até 307,5 K. (a) Qual foi a produção de calor de cada amostra? (b) Uma porção de cereal contém, normalmente, 30,0 g. Como você rotularia os pacotes dos dois cereais, para indicar o valor calórico por porção de 30,0 g em joules? E em Calorias nutrientes (quilocalorias)?

7.103 Um automóvel experimental usa hidrogênio como combustível. No começo de uma corrida de teste, o tanque rígido de 30,0 L admitiu 16,0 atm de hidrogênio em 298 K. No fim da corrida, a temperatura do tanque era ainda 298 K, porém a pressão caiu para 4,0 atm. (a) Quantos mols de H_2 foram queimados durante a corrida? (b) Quanto calor, em quilojoules, foi liberado pela combustão daquela quantidade de hidrogênio?

7.104 Em climas quentes e secos, uma alternativa barata para o ar condicionado é a refrigeração evaporativa. O aparelho usa água para molhar continuamente uma almofada porosa através da qual um ventilador empurra o ar quente. O ar esfria quando a água evapora. Use as informações das Tabelas 7.2 e 7.3 para determinar quanta água deve evaporar para esfriar de 20°C o ar em uma sala de dimensões 4,0 m × 5,0 m × 3,0 m. Considere a entalpia de vaporização da água igual à entalpia de vaporização em 25°C.

7.105 (a) Calcule o trabalho que deve ser feito contra a atmosfera para a expansão dos produtos gasosos da combustão de 1,00 mol de hexano, $C_6H_{14}(l)$, em 25°C. (b) Use os dados encontrados no Apêndice 2A para calcular a entalpia padrão da reação. (c) Calcule a variação da energia interna, $\Delta U°$, do sistema.

7.106 Um sistema sofre um processo em duas etapas. Na etapa 1, ele absorve 50. J de calor em volume constante. Na etapa 2, ele cede 5 J de calor, em 1,00 atm, e volta à energia interna original. Determine a variação de volume do sistema durante a segunda etapa e identifique-a como uma expansão ou uma compressão.

7.107 Considere a hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano, que ocorre por adição em etapas de dois átomos H por etapa:

$$(1)\ C_6H_6(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_8(l) \qquad \Delta H^\circ = ?$$

$$(2)\ C_6H_8(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{10}(l) \qquad \Delta H^\circ = ?$$

$$(3)\ C_6H_{10}(l) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(l) \qquad \Delta H$$

(a) Desenhe as estruturas de Lewis dos produtos da hidrogenação do benzeno. Se a ressonância é possível, mostre somente uma estrutura ressonante. (b) Use entalpias de ligação para estimar as variações de entalpia de cada etapa e da hidrogenação total. Ignore a deslocalização dos elétrons nesse cálculo e o fato de que as substâncias são líquidas. (c) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entalpia da hidrogenação completa do benzeno ao ciclo-hexano. (d) Compare o valor obtido na parte (c) com o obtido na parte (b). Explique as diferenças.

7.108 Desenhe a estrutura de Lewis da molécula hipotética N_6, formada por um anel de seis átomos de nitrogênio. Use entalpias de ligação para calcular a entalpia da reação de decomposição de N_6 a $N_2(g)$. N_6 é uma molécula estável?

7.109 Robert Curl, Richard Smalley e Harold Kroto receberam o prêmio Nobel de Química, em 1996, pela descoberta da molécula C_{60}, que tem a forma de uma bola de futebol. Essa molécula fundamental foi a primeira de uma nova série de alótropos *moleculares* do carbono. A entalpia de combustão de C_{60} é $-25\,937$ kJ·mol^{-1} e a entalpia de sublimação é $+233$ kJ·mol^{-1}. Existem 90 ligações em C_{60}, das quais 60 são simples e 30 são duplas. O C_{60} é como o benzeno, em que há um conjunto de ligações múltiplas para as quais pode-se escrever estruturas de ressonância. (a) Determine a entalpia de formação de C_{60} a partir da entalpia de combustão. (b) Calcule a entalpia de formação esperada para o C_{60} a partir das entalpias de ligação, considerando as ligações duplas e simples como estando isoladas. (c) C_{60} é mais ou menos estável do que o previsto pelo modelo de ligações isoladas? (d) Quantifique a resposta da parte (c), dividindo por 60 a diferença entre a entalpia de formação, calculada a partir dos dados de combustão, e a obtida pelo cálculo da entalpia de ligação, para obter o valor por cada carbono. (e) Como o número obtido em (d) se compara com a energia de estabilização por ressonância por carbono do benzeno (a energia de estabilização por ressonância do benzeno é aproximadamente 150 kJ·mol^{-1})? (f) Por que esses números devem ser diferentes? A entalpia de atomização de C(gr) é $+717$ kJ·mol^{-1}.

7.110 Normalmente, o produto da oxidação de enxofre é SO_2, mas SO_3 também pode se formar. Quando uma amostra de 0,6192 g de enxofre foi queimada com oxigênio ultrapuro em um calorímetro de bomba de capacidade calorífica 5,270 kJ·(°C)$^{-1}$, a temperatura aumentou 1,140°C. Supondo que todo o enxofre foi consumido na reação, qual foi a relação entre o dióxido de enxofre e o trióxido de enxofre produzido?

7.111 Qual seria mais exotérmica, a oxidação do 1,3,5-trinitro-benzeno, $C_6H_3(NO_2)_3$, ou a oxidação do 1,3,5-triamino-benzeno, $C_6H_3(NH_2)_3$? Justifique sua resposta com cálculos apropriados.

7.112 Coloque os compostos seguintes na ordem crescente de entalpia de vaporização: CH_4, H_2O, N_2, NaCl, C_2H_4 e H_2. Não procure os valores de entalpia de vaporização na literatura. Explique sua resposta.

7.113 Um técnico conduz a reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$, em 25°C e 1,00 atm, em um cilindro dotado de um pistão, em pressão constante. No início, estão no cilindro 0,030 mol de SO_2 e 0,030 mol de O_2. O técnico adiciona, então, um catalisador para iniciar a reação. (a) Calcule o volume do cilindro que contém os gases antes do começo da reação. (b) Qual é o reagente limitante? (c) Suponha que a reação se completa e que a temperatura e a pressão permanecem constantes. Qual é o volume final do cilindro (inclua o reagente que está em excesso, se houver)? (d) Qual é o trabalho executado? Ele é feito contra ou a favor do sistema? (e) Qual é a entalpia trocada? Ela sai ou entra no sistema? (f) Leve em conta as respostas das partes (d) e (e) para calcular a variação de energia interna da reação.

7.114 Vimos, na Seção 7.3, como calcular o trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. Suponha, agora, que a expansão reversível não é isotérmica e que a temperatura diminui durante a expansão. (a) Derive uma expressão para o trabalho quando $T = T_{inicial} - c(V - V_{inicial})$, em que c é uma constante positiva. (b) O trabalho é, neste caso, maior ou menor do que o da expansão isotérmica? Explique suas observações.

Ligações com a química

7.115 Combustíveis à base de petróleo são muito poluentes, contribuem para as mudanças climáticas e estão acabando. Em consequência, combustíveis alternativos estão sendo muito procurados (veja o Quadro 7.2). Três compostos que poderiam ser produzidos biologicamente e usados como combustíveis são metano, CH_4, que pode ser produzido pela digestão anaeróbica de esgotos, dimetil-éter, $H_3C{-}O{-}CH_3$, um gás que pode ser produzido a partir de metanol e etanol, e etanol, CH_3CH_2OH, um líquido obtido na fermentação de açúcares.

(a) Desenhe a estrutura de Lewis de cada composto.

(b) Use entalpias de ligação (e, para o etanol, sua entalpia de vaporização) para calcular a entalpia de combustão de cada combustível, supondo que eles queimem para produzir gás CO_2 e vapor de água. Explique as diferenças.

(c) Use os valores das entalpias de combustão de compostos orgânicos dadas no Apêndice 2A para comparar metano e etanol com octano, um constituinte importante da gasolina, como combustíveis. Para isso, calcule a entalpia específica (o calor produzido por grama) de cada combustível. Com base nessa informação, qual deles você escolheria como combustível?

(d) Que volume de gás metano em 10,00 atm e 298 K você precisaria queimar em pressão constante para produzir a mesma quantidade de calor obtida de 10,00 L de octano (a densidade do octano é 0,70 g·mL^{-1})?

(e) Um problema dos combustíveis que contêm carbono é que eles produzem dióxido de carbono quando queimam, logo, uma preocupação que poderia determinar a escolha do combustível é o calor por mol de CO_2 produzido. Calcule esta quantidade para metano, etanol e octano. Que processo produz mais dióxido de carbono na atmosfera por quilojoule gerado?

Termodinâmica: A Segunda e a Terceira Leis

Quais são as ideias importantes? O sentido natural da mudança corresponde ao aumento da desordem de energia e de matéria. A desordem é medida pela quantidade termodinâmica chamada de entropia. Uma quantidade relacionada — a energia livre de Gibbs — faz a ligação entre a termodinâmica e a descrição do equilíbrio químico.

Por que precisamos estudar este assunto? A segunda lei da termodinâmica é a chave para compreender por que certas reações químicas têm a tendência natural de ocorrer e outras não. Para aplicar a segunda lei, usaremos dois conceitos muito importantes: a entropia e a energia livre de Gibbs. A terceira lei da termodinâmica estabelece os valores numéricos dessas duas quantidades. Juntas, a segunda e a terceira leis permitem prever os efeitos de mudanças de temperatura e de pressão sobre os processos físicos e químicos. Elas também lançam as bases termodinâmicas da discussão do equilíbrio químico, que será explorado em detalhes nos próximos capítulos.

O que devemos saber para entender o capítulo? A discussão está fundamentada em conceitos relacionados com a primeira lei da termodinâmica, particularmente a entalpia (Seção 7.8) e o trabalho (Seções 7.2 e 7.3). Precisamos lembrar que as moléculas só podem ocupar uma série de níveis discretos de energia, logo possuem somente determinadas energias (Seção 1.7).

Algumas coisas ocorrem naturalmente, outras não. A decomposição é natural, a construção exige trabalho. A água flui montanha abaixo naturalmente, mas devemos bombeá-la para levá-la montanha acima. Uma faísca é suficiente para iniciar um vasto incêndio em uma floresta, porém, para que ela cresça novamente, a partir de dióxido de carbono e água, é necessária a entrada continuada da energia do Sol. Quem quer que pense sobre o mundo que o cerca deve se perguntar o que determina a direção *natural* de uma mudança. O que leva os acontecimentos para frente? O que leva uma reação até os produtos, ou, em escala maior, o que leva a imensa e intricada rede de reações dos sistemas biológicos em uma direção que conduz, afinal, ao fenômeno extraordinário que chamamos vida? Neste capítulo, veremos que uma única quantidade, a "entropia", dá uma resposta satisfatória e quantitativa para todas essas questões. Ela explica as mudanças físicas e as mudanças mais complexas que acompanham as reações químicas. Veremos, também, que, embora a entropia seja um conceito termodinâmico, no sentido de que é uma propriedade do grosso da matéria, ela tem uma interpretação molecular muito clara.

ENTROPIA

A primeira lei da termodinâmica nos diz que, se uma reação ocorre, a energia total do universo (o sistema e sua vizinhança) permanece inalterada. A primeira lei não trata, porém, da questão do que está por trás do "se". Por que algumas reações têm tendência a ocorrer e outras não? Por que algumas reações tendem a ocorrer e outras não? Por que as coisas acontecem? Para responder essas questões extremamente importantes sobre o mundo que nos cerca, precisamos conhecer um pouco mais da termodinâmica e aprender mais sobre a energia, além do fato de que ela se conserva.

8.1 Mudança espontânea

Uma **mudança espontânea** é uma mudança que tende a ocorrer sem necessidade de indução por influência externa. Um exemplo simples é o resfriamento de um bloco de metal quente até alcançar a temperatura da vizinhança (Fig. 8.1). A mudança inversa, um bloco de metal que, espontaneamente, esquenta mais do que a vizinhança, nunca foi observada. A expansão de um gás no vácuo também é espontânea (Fig. 8.2): um gás não tende a se contrair espontaneamente em uma parte do recipiente.

versão da **segunda lei da termodinâmica**. A direção natural do sistema e sua vizinhança (que juntos formam o "universo"), é ir da ordem para a desordem, do organizado para o aleatório, da menor para a maior entropia. Para medidas experimentais, um pequeno sistema isolado, como uma garrafa térmica ou um calorímetro, pode representar o universo.

Precisamos de uma definição quantitativa da entropia para medir com precisão e predizer a desordem. Se a temperatura for constante, a *variação* de entropia de um sistema pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (1)^*$$

em que q é a energia transferida na forma de calor e T é a temperatura (absoluta) na qual ocorre a transferência. O subscrito "rev" em q significa que a energia tem de ser transferida *reversivelmente*, no sentido descrito na Seção 7.3. Em uma transferência reversível de energia, na forma de calor, as temperaturas da vizinhança e do sistema são infinitesimalmente diferentes. Quando o calor é medido em joules e a temperatura em kelvins, a mudança de entropia (e a entropia, ela mesma) é medida em joules por kelvins ($J \cdot K^{-1}$).

O que esta equação nos diz? Se muita energia é transferida na forma de calor (q_{rev} grande), ocorre grande aumento da desordem no sistema e podemos esperar um grande aumento correspondente na entropia. Para uma dada transferência de energia, devemos esperar um maior aumento da desordem quando a temperatura é baixa do que quando ela é alta. A energia introduzida altera mais as moléculas de um sistema frio, com pouco movimento térmico, mais claramente do que as de um sistema mais quente em que as moléculas já estão em um movimento vigoroso. (Pense em como um espirro em uma biblioteca silenciosa atrairá mais atenção do que um espirro em uma rua barulhenta, que provavelmente passará despercebido.)

EXEMPLO 8.1

Cálculo da variação de entropia quando um sistema é aquecido

Colocou-se um balão grande com água em um aquecedor e 100. J de energia foram transferidos reversivelmente para a água em 25°C. Qual é a variação de entropia da água?

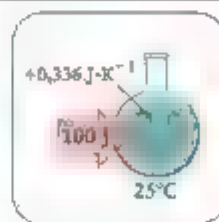
Antecipe Como a água está absorvendo energia na forma de calor, esperamos que sua entropia aumente.

PLANEJE Use a Eq. 1 para calcular a mudança de entropia.

O que deveríamos levar em conta? Que o balão é suficientemente grande para que sua temperatura fique virtualmente constante enquanto calor está sendo transferido: a Eq. 1 só se aplica em temperatura constante.

RESOLVA

De $\Delta S = q_{rev}/T$,

$$\Delta S = \frac{100\ \text{J}}{\underbrace{(273{,}15 + 25)\ \text{K}}_{\text{converta para kelvins}}} = \frac{1{,}00 \times 10^2}{298}\ \frac{\text{J}}{\text{K}} = +0{,}336\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Avalie Como predito, a entropia da água aumenta, como resultado do fluxo de calor em sua direção.

Uma nota em boa prática Note o sinal + da resposta: sempre explicite o sinal quando ocorrer uma variação de uma quantidade, mesmo se positiva.

Teste 8.1A Calcule a variação de entropia de um grande bloco de gelo quando 50. J de energia, na forma de calor, são removidos reversivelmente, em uma geladeira em 0°C.

[*Resposta:* $-0{,}18\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]

Teste 8.1B Calcule a variação de entropia de um grande recipiente que contém cobre fundido quando 50. J de energia, na forma de calor, são retirados reversivelmente em 1 100.°C.

Uma característica muito importante da entropia, que não é imediatamente óbvia na Eq. 1, mas pode ser provada usando-se a termodinâmica, é que *a entropia é uma função de estado*. Esta propriedade é consistente com o fato de ser a entropia uma medida da desordem, porque o estado da ordem de um sistema depende somente do momento atual e independe de como esse estado foi atingido.

Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia de um sistema não depende do caminho entre os estados inicial e final. Isso significa que, para calcular a variação de entropia entre dois estados ligados por um caminho *irreversível*, podemos utilizar um caminho *reversível* entre os mesmos dois estados e, então, usar a Eq. 1. Suponha, por exemplo, que um gás ideal sofra uma expansão livre (irreversível), em temperatura constante. Para calcular a variação de entropia, podemos permitir que o mesmo gás realize uma expansão isotérmica, reversível, entre os mesmos volumes inicial e final, calculamos o calor absorvido no processo e usamos a Eq. 1. Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia calculada por este caminho reversível é igual à calculada para a expansão livre entre os mesmos dois estados.

A entropia é uma medida da desordem. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia de um sistema isolado aumenta em qualquer processo espontâneo. A entropia é uma função de estado.

8.3 Variações de entropia

Podemos esperar que a desordem de um sistema aumente quando ele é aquecido porque o fornecimento de energia aumenta o movimento térmico das moléculas. O aquecimento aumenta a **desordem térmica**, a desordem proveniente dos movimentos térmicos das moléculas. Podemos também esperar que a entropia cresça quando uma determinada quantidade de matéria se expande até um volume maior ou se mistura com outra substância. Esses processos espalham as moléculas da substância e aumentam a **desordem de posição**, isto é, a desordem associada às posições relativas das moléculas.

A Eq. 1 permite expressar quantitativamente essas mudanças. Calculemos, primeiramente, a variação de entropia quando uma substância é aquecida.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para derivar uma expressão para a variação de entalpia que ocorre quando um sistema é aquecido, é preciso reconhecer que a Eq. 1 só pode ser aplicada quando a temperatura permanece constante durante o fluxo de calor para o sistema. Exceto em casos especiais, isso só pode ocorrer em transferências infinitesimais de calor. Logo, temos de dividir o cálculo em um número infinito de passos infinitesimais, cada um deles ocorrendo em temperatura constante, porém ligeiramente diferente, e, então, adicionar todas essas mudanças infinitesimais. Em outras palavras, é preciso usar o cálculo integral. Para uma transferência infinitesimal, dq_{rev}, na temperatura T, o aumento de entropia também é infinitesimal e, em vez da Eq. 1, escrevemos

Estes casos especiais incluem qualquer processo isotérmico, como a expansão isotérmica de um gás e a transferência de energia nos pontos de congelamento ou de ebulição (veja a Seção 8.4).

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Podemos relacionar a energia fornecida, na forma de calor, ao aumento de temperatura, dT, usando a capacidade calorífica, C, do sistema:

$$dq_{rev} = C dT$$

(Esta equação é a forma infinitesimal da Eq. 5b do Capítulo 7 que também se aplica a mudanças reversíveis.) Se a variação de temperatura ocorre em volume constante, usamos a capacidade calorífica em volume constante, C_V. Se ela ocorre em pressão constante, usamos a capacidade calorífica em pressão constante, C_P. Combinando as duas equações precedentes, temos

$$dS = \frac{C dT}{T}$$

Supondo que a temperatura de uma amostra aumenta de T_1 até T_2, a variação total de entropia é a soma (integral) de todas essas variações infinitesimais:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T}$$

Como uma integral pode ser identificada com uma área, esta expressão para ΔS pode ser identificada como a área sob a curva de C/T contra T, entre T_1 e T_2 (veja o próximo exemplo). Se a capacidade calorífica não depende da temperatura na faixa de interesse, C pode ser colocado fora da integral e obtemos

$$\Delta S = C\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = C\ln\frac{T_2}{T_1}$$

Para calcular a integral, usamos a integral padrão

$$\int\frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

FIGURA 8.3 Mudança de entropia quando um sistema com capacidade calorífica constante (C) é aquecido na faixa de interesse. Aqui, lançamos em gráfico $\Delta S/C$ contra a razão de temperaturas final e inicial. A entropia aumenta logaritmicamente com a temperatura.

Mostramos que, se a capacidade calorífica pode ser tratada como constante na faixa de temperatura de interesse, a variação de entropia que ocorre durante o aquecimento de um sistema de T_1 até T_2 é dada por

$$\Delta S = C\ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (2)^*$$

em que C é a capacidade calorífica do sistema (C_V se o volume é constante e C_P se a pressão é constante).

O que esta equação nos diz? Se T_2 é maior do que T_1, então, $T_2/T_1 > 1$, o logaritmo da razão é positivo e, portanto, ΔS é positivo, o que corresponde ao aumento esperado de entropia quando a temperatura aumenta. Quanto maior for a capacidade calorífica da substância, maior será o aumento de entropia para uma dada mudança de temperatura.

A Figura 8.3 mostra como a entropia de uma substância muda quando ela é aquecida em uma faixa de temperatura na qual a capacidade calorífica é constante.

EXEMPLO 8.2

Cálculo da variação de entropia provocada por um aumento de temperatura

A temperatura de uma amostra de gás nitrogênio de volume 20,0 L em 5,00 kPa aumenta de 20 °C até 400 °C em volume constante. Qual é a variação de entropia do nitrogênio? A capacidade calorífica molar do nitrogênio, em volume constante, $C_{V,m}$, é 20,81 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. Imagine que o comportamento é ideal.

Antecipe Como a desordem térmica aumenta quando a temperatura de um sistema sobe, devemos esperar uma mudança positiva na entropia.

PLANEJE Use a Eq. 2, com a capacidade calorífica em volume constante, $C_V = nC_{V,m}$. Encontre a quantidade (em mols) de moléculas do gás usando as condições iniciais, juntamente com a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, na forma $n = PV/RT$. Não se esqueça de usar a temperatura em kelvins. Como os dados estão em litros e quilopascals, use R nessas unidades. Como sempre, evite erros de arredondamento fazendo os cálculos numéricos somente no último momento possível.

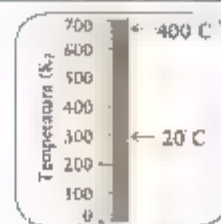
O que deveríamos levar em conta? Que o nitrogênio é um gás ideal (para o cálculo de n) e que C_V é constante na faixa de temperaturas utilizadas.

RESOLVA

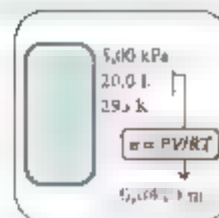
Converta as temperaturas para kelvins.

$$T_1 = 20. + 273{,}15\ K = 293\ K$$
$$T_2 = 400. + 273{,}15\ K = 673\ K$$

Continua →

EXEMPLO 8.2 Continuação

Encontre a quantidade de N_2 a partir de $PV = nRT$ na forma $n = PV/RT$

$$n = \frac{(5{,}00\ \text{kPa}) \times (20{,}0\ \text{L})}{(8{,}3145\ \text{L·kPa·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (293\ \text{K})}$$

$$= \frac{5{,}00 \times 20{,}0}{8{,}3145 \times 293}\ \text{mol}\ (= 0{,}0410\ \text{mol})$$

Calcule a variação de entropia a partir de $\Delta S = C\ln(T_2/T_1)$ com $C = nC_{V,m}$.

$$\Delta S = \left(\frac{5{,}00 \times 20{,}0}{8{,}3145 \times 293}\ \text{mol}\right) \times (20{,}8\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})$$

$$\times \ln\frac{673\ \text{K}}{293\ \text{K}}$$

$$= +0{,}710\ \text{J·K}^{-1}$$

Avalie A mudança é positiva (um aumento), como se esperava. Note que, como vimos, a variação de entropia é igual à área sob a curva no gráfico de C/T contra T.

Teste 8.2A A temperatura de 1,00 mol de He(g) aumenta de 25°C até 300 °C, em volume constante. Qual é a variação de entropia do hélio? Imagine comportamento ideal e use $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

[*Resposta*: $+8{,}15$ J·K⁻¹]

Teste 8.2B A temperatura de 5,5 g de aço inoxidável aumenta de 20.°C até 100.°C. Qual é a variação de entropia do aço inoxidável? A capacidade calorífica específica do aço inoxidável é 0,51 J·(°C)⁻¹·g⁻¹.

Algumas mudanças são acompanhadas por aumento de volume. Como o volume maior permite que as moléculas ocupem um número muito maior de posições, podemos esperar que a desordem de posição – e, portanto, a entropia – aumente à medida que o volume ocupado pela amostra cresce. Pode-se usar, novamente, a Eq. 1 para transformar essa ideia intuitiva em uma expressão quantitativa da variação de entropia da expansão isotérmica de um gás ideal. Escolhemos uma expansão isotérmica porque a temperatura e o volume afetam a entropia de uma substância. No momento, não queremos lidar com mudanças de ambas as variáveis.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para derivar uma expressão para a dependência entre a entropia e o volume de um gás ideal pode-se usar a Eq. 1 diretamente, se a expansão for isotérmica, isto é, se T é constante. Usa-se, então, a primeira lei, na forma $\Delta U = q + w$, para relacionar q de uma expansão isotérmica reversível com a mudança de volume do gás. Sabemos que $\Delta U = 0$, para a expansão isotérmica de um gás ideal (Seção 7.6), então podemos concluir que $q + w = 0$ e, portanto, $q = -w$. Fisicamente, esta igualdade significa que a energia que o sistema perde no trabalho de expansão é substituída pela entrada de energia na forma de calor, fazendo com que a energia interna permaneça constante. A mesma relação se aplica se a transformação é feita reversivelmente, e podemos escrever $q_{rev} = -w_{rev}$. Portanto, para obter q_{rev}, basta calcular o trabalho realizado quando um gás ideal se expande reversível e isotermicamente e mudar o sinal. Para isso, podemos usar a seguinte expressão, obtida na Seção 7.3:

$$w_{rev} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Substituindo este valor na expressão da entropia, temos

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-w_{rev}}{T} = \frac{nRT\ln(V_2/V_1)}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Mostramos que a variação de entropia de um gás ideal, quando ele se expande isotermicamente de um volume V_1 até um volume V_2, é

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(3a)*}$$

em que n é a quantidade de moléculas de gás (em mols) e R é a constante dos gases (em joules por kelvin por mol). Como esperado, quando o volume final é maior do que o volume inicial ($V_2 > V_1$), a variação de entropia é positiva e corresponde a um aumento de entropia (Fig. 8.4).

Observe que encontramos aqui um aspecto importante da termodinâmica: embora tenhamos calculado a mudança de entropia para um caminho reversível, a Eq. 3 é também a variação de entropia de um gás que se expande *irreversivelmente* entre os mesmos dois estados; neste caso, de V_1 até V_2 em temperatura constante. Como vimos na Seção 8.2, esta conclusão vem do fato de que a entropia é uma função de estado e, portanto, independe do caminho utilizado. Você não deve imaginar que não existe diferença entre os processos reversível e irreversível: no momento, estamos levando em conta apenas a variação de entropia do sistema, sem olhar o que acontece com a vizinhança. Trataremos disso na Seção 8.9.

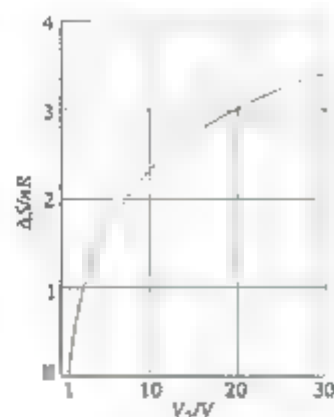



FIGURA 8.4 Mudança de entropia quando uma amostra de um gás perfeito se expande em temperatura constante. Aqui, lançamos em gráfico $\Delta S/nR$ contra a razão de volumes final e inicial. A entropia aumenta logaritmicamente com o volume.

EXEMPLO 8.3

Cálculo da variação de entropia na expansão isotérmica de um gás ideal

Qual é a variação de entropia do gás quando 1,00 mol de $N_2(g)$ se expande isotermicamente de 22,0 L até 44,0 L?

Antecipe Como o volume maior permite que as moléculas ocupem um número maior de posições, esperamos que a entropia aumente.

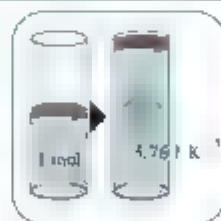
PLANEJE Use a Eq. 3a para calcular a variação de entropia de uma expansão isotérmica com os volumes inicial e final conhecidos.

O que devemos levar em conta? Que o nitrogênio se comporta como um gás ideal.

RESOLVA

De $\Delta S = nR\ln(V_2/V_1)$,

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times \ln \frac{44{,}0\ \text{L}}{22{,}0\ \text{L}}$$

$$= +5{,}76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Avalie Como era esperado, a entropia aumenta quando o volume disponível para a expansão do gás aumenta.

Nota em boa prática. Observe que a variação de entropia *de* 1 mol de uma substância é registrada de modo diferente da entropia *por* mol: as unidades da primeira são joules por kelvins (J·K⁻¹) e as da segunda, joules por kelvins por mols (J·K⁻¹·mol⁻¹).

Teste 8.3A Calcule a variação de entropia molar quando um gás ideal é comprimido isotermicamente até um terço de seu volume inicial.

[*Resposta:* $-9{,}13$ J·K⁻¹·mol⁻¹]

Teste 8.3B Calcule a variação de entropia molar quando o dióxido de carbono se expande isotermicamente até 10 vezes o seu volume inicial (trate o dióxido de carbono como um gás ideal).

A variação de entropia que acompanha a compressão ou a expansão isotérmica de um gás ideal pode ser expressa em termos das pressões inicial e final. Para fazer isso, usamos a lei do gás ideal – mais especificamente, a lei de Boyle – para expressar a razão entre os volumes na Eq. 3 em termos das pressões inicial e final. Como a pressão é inversamente proporcio-

nal ao volume (lei de Boyle), sabemos que, em temperatura constante, $V_2/V_1 = P_1/P_2$, em que P_1 é a pressão inicial e P_2 é a pressão final. Portanto,

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \tag{3b}$$

EXEMPLO 8.4

Cálculo da variação de entropia com a pressão

Calcule a variação de entropia quando a pressão de 0,321 mol de O_2(g) aumenta de 0,300 atm até 12,00 atm, em temperatura constante.

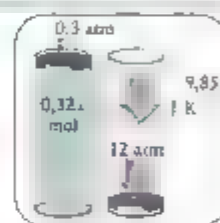
Antecipe Para uma quantidade específica de um gás em temperatura fixa, o único modo de aumentar a pressão é a compressão (isto é, a redução do volume que ele ocupa). Podemos esperar, portanto, que a entropia diminua porque as moléculas estarão em um volume menor.

PLANEJE Use a Eq. 3b para calcular a variação de entropia para um aumento isotérmico da pressão.

O que devemos levar em conta? Que o oxigênio é um gás ideal.

RESOLVA

De $\Delta S = nR \ln(P_1/P_2)$,

$$\Delta S = (0{,}321 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln \frac{0{,}300 \text{ atm}}{12{,}00 \text{ atm}}$$
$$= -9{,}85 \text{ J·K}^{-1}$$

Avalie A entropia diminui, como era esperado para uma amostra que foi comprimida, em temperatura constante, até um volume menor.

Teste 8.4A Calcule a variação de entropia quando a pressão de 1,50 mol de Ne(g) diminui isotermicamente de 20,00 bar até 5,00 bar. Considere ideal o comportamento do gás.

[*Resposta*: $+17{,}3$ J·K^{-1}]

Teste 8.4B Calcule a variação de entropia quando a pressão de 70,9 g de gás cloro aumenta isotermicamente de 3,00 kPa até 24,00 kPa. Suponha que o comportamento do gás é ideal.

Para calcular a variação de entropia de um processo, encontramos um caminho *reversível* entre os estados inicial e final. É irrelevante que o processo real seja irreversível ou reversível. Como a entropia é uma função de estado, a variação é a mesma para o caminho irreversível e para o caminho reversível, se os estados inicial e final são os mesmos.

EXEMPLO 8.5

Cálculo da variação de entropia quando a temperatura e o volume mudam

Em um experimento, 1,00 mol de Ar(g) foi comprimido rapidamente (irreversivelmente) de 5,00 L até 1,00 L por um pistão (como uma grande bomba de bicicleta) e, no processo, sua temperatura aumentou de 20,0°C para 25,2°C. Qual foi a variação de entropia do gás?

Antecipe A entropia diminui quando o gás é comprimido, mas aumenta quando a temperatura sobe. Como a variação de temperatura é pequena, espera-se que a entropia diminua, mas devemos fazer o cálculo para comprovar isso.

PLANEJE Como a entropia é uma função de estado, podemos calcular a variação de entropia escolhendo um caminho reversível que atinja o mesmo estado final. Neste caso, faça o seguinte:

Etapa 1 Compressão isotérmica reversível na temperatura inicial do volume inicial ao volume final (e use a Eq. 3a).

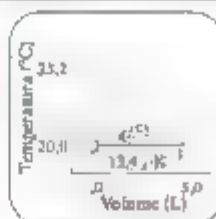
Etapa 2 Aumento da temperatura do gás no volume final constante até a temperatura final (e use C_V na Eq. 2, fazendo C a capacidade calorífica em volume constante).

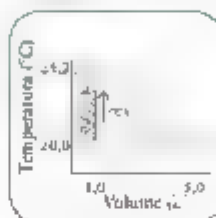
O que devemos levar em conta? Que o argônio é um gás ideal e que C_V é constante na faixa de temperaturas considerada.

RESOLVA

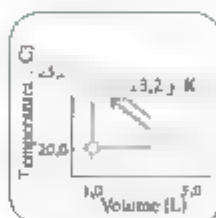
Etapa 1 Da Eq. 3a, $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln \frac{1{,}00\ \text{L}}{5{,}00\ \text{L}}$$

$$= -13{,}4\ \text{J·K}^{-1}$$

Etapa 2 De $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$ com $C_V = nC_{V,m}$

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (12{,}47\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln \frac{298{,}4\ \text{K}}{293{,}2\ \text{K}}$$

$$= +0{,}22\ \text{J·K}^{-1}$$

Adicione as variações de entropia das duas etapas, $\Delta S = \Delta S$ (etapa 1) + ΔS (etapa 2).

$$\Delta S = -13{,}4 + 0{,}22\ \text{J·K}^{-1} = -13{,}2\ \text{J·K}^{-1}$$

Avalie Como esperado, a diminuição de entropia devido à compressão (cinco vezes) é muito maior do que o aumento devido à pequena variação de temperatura.

Teste 8.5A Calcule a variação de entropia quando o volume de 2,00 mols de Ar(g) aumenta de 5,00 L para 10,00 L enquanto a temperatura sobe de 100. K até 300. K. Considere o comportamento ideal.

[*Resposta:* $+38{,}9\ \text{J·K}^{-1}$]

Teste 8.5B Calcule a variação de entropia quando a pressão de 23,5 g do gás oxigênio sobe de 2,00 kPa até 8,00 kPa e a temperatura sobe de 240 K até 360 K. Considere o comportamento ideal.

A entropia de um sistema aumenta quando a temperatura aumenta e quando o volume aumenta.

8.4 Variações de entropia que acompanham as mudanças de estado físico

Podemos esperar que a entropia aumente quando um sólido funde e suas moléculas tornam-se mais desordenadas. Do mesmo modo, podemos esperar um aumento maior da entropia quando o líquido vaporiza e suas moléculas, em movimento altamente caótico, passam a ocupar um volume muito maior. Como vimos na Seção 4.8, um líquido se vaporiza até que sua pressão parcial atinja um determinado valor, chamado de pressão de vapor. Quando o líquido se aquece, a pressão de vapor aumenta até se igualar à pressão externa. Naquela temperatura, chamada de **temperatura de ebulição**, o líquido ferve.

Desenvolveremos, nesta seção, expressões para a variação de entropia na temperatura de transição em uma determinada pressão. Por exemplo, se a pressão é 1 atm, essas expressões só se aplicam na temperatura T_f (em que *f* é fusão) do **ponto de fusão normal**, isto é,

na temperatura em que o sólido funde quando a pressão é 1 atm, ou na temperatura T_b do **ponto de ebulição normal**, isto é, na temperatura em que o líquido ferve quando a pressão é 1 atm. Quase sempre, a temperatura de ebulição em 1 bar é, na prática, igual ao ponto de ebulição normal.

Para usar a Eq. 1 no cálculo da variação de entropia de uma substância que sofre transição de uma fase para outra, em sua temperatura de transição, precisamos observar três aspectos.

1 Na temperatura de transição (como o ponto de ebulição, no caso da vaporização), a temperatura da substância permanece constante à medida que o calor é fornecido.

Toda energia fornecida é usada na transição de fase, como, por exemplo, na conversão de líquido em vapor, e não para aumentar a temperatura. O T no denominador da Eq. 1 é, portanto, constante e pode ser igualado à temperatura de transição (em kelvins).

2 Na temperatura de transição de fase, a transferência de calor é reversível.

Se a pressão externa permanecer fixa (em 1 atm, por exemplo), o aumento infinitesimal da temperatura da vizinhança leva à vaporização completa, e a diminuição da temperatura, à condensação completa.

3 Como a transição ocorre em pressão constante (por exemplo, 1 atm), o calor fornecido é igual à variação de entalpia da substância (Seção 7.8).

Em consequência, podemos substituir q_{rev}, na expressão da variação de entropia, pelo ΔH da transferência de fase.

A **entropia de vaporização**, ΔS_{vap}, é a variação de entropia por mol de moléculas quando uma substância passa de líquido a vapor. O calor por mol necessário para vaporizar o líquido, em pressão constante, é a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}, Seção 7.11). Fazendo $q_{rev} = \Delta H_{vap}$ na Eq. 1, tem-se que a entropia de vaporização na temperatura de ebulição é

$$\text{Na temperatura de ebulição: } \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \quad (4)*$$

Quando o líquido e o vapor estão no estado padrão (isto é, puros e em 1 bar) e a temperatura de ebulição relaciona-se a 1 bar, tem-se a **entropia padrão de vaporização**, que é descrita por ΔS_{vap}°. Todas as entropias padrão de vaporização são positivas e, portanto, registradas normalmente sem o sinal positivo.

EXEMPLO 8.6

Cálculo da entropia padrão de vaporização

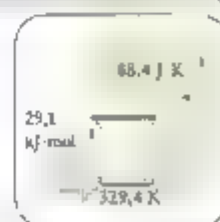
Qual é a entropia padrão de vaporização da acetona no ponto de ebulição normal, 56,2°C?

PLANEJE Encontre a entalpia padrão de vaporização da acetona em seu ponto de ebulição na Tabela 7.3 e substitua os dados na Eq. 4.

RESOLVA O ponto de ebulição corresponde a 329,4 K. Segundo a Tabela 7.3, a entalpia de vaporização da acetona no ponto de ebulição é 29,1 kJ·mol⁻¹. Portanto,

De $\Delta S_{vap}^{\circ} = \Delta H_{vap}^{\circ}/T_b$,

$$\Delta S_{vap}^{\circ} = \frac{29,1 \text{ kJ·mol}^{-1}}{329,4 \text{ K}} = \frac{2,91 \times 10^4 \text{ J·mol}^{-1}}{329,4 \text{ K}} = 88,3 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

88,4 J·K⁻¹
29,1 kJ·mol⁻¹
329,4 K

Teste 8.6A Calcule a entropia padrão de vaporização do argônio no ponto de ebulição (veja a Tabela 7.3).

[*Resposta:* 74 J·K⁻¹·mol⁻¹]

Teste 8.6B Calcule a entropia padrão de vaporização da água no ponto de ebulição (veja a Tabela 7.3).

TABELA 8.1 Entropia padrão de vaporização no ponto de ebulição normal*

Líquido	Ponto de ebulição	$\Delta S_{vap}°$ (J·K⁻¹·mol⁻¹)
acetona	329,4	88,3
amônia	239,7	97,6
argônio	87,3	74
benzeno	353,2	87,2
etanol	351,5	124
hélio	4,22	20
mercúrio	629,7	94,2
metano	111,7	73
metanol	337,8	105
água	373,2	109

*O ponto de ebulição normal é a temperatura de ebulição em 1 atm.

A Tabela 8.1 lista as entropias padrão de vaporização de alguns líquidos. Esses e outros dados mostram uma tendência clara: muitos valores estão razoavelmente próximos de 85 J·K⁻¹·mol⁻¹. Essa observação é chamada de **regra de Trouton**. A explicação da regra de Trouton é que ocorre aproximadamente o mesmo aumento de desordem quando qualquer líquido se converte em vapor e, por isso, pode-se esperar que a variação de entropia seja a mesma. Como todos os gases se comportam de maneira semelhante, afastamentos consideráveis da regra de Trouton indicam, normalmente, que as moléculas têm um arranjo mais ordenado no líquido do que o esperado, o que aumenta mais a desordem quando tais líquidos vaporizam. As moléculas de um líquido têm ordem relativamente maior quando existem interações intermoleculares fortes. Líquidos como a água, em que podem ocorrer ligações hidrogênio, têm entropias de vaporização maiores do que 85 J·K⁻¹·mol⁻¹.

FIGURA 8.5 Representação do arranjo das moléculas de (a) um líquido e (b) um sólido. Quando o líquido congela, as moléculas ficam em um arranjo ordenado e, portanto, diminui a desordem do sistema (a entropia cai). A entropia aumenta novamente quando o sólido funde.

Ponto para pensar: Por que o mercúrio tem uma entropia de vaporização tão alta?

> Teste 8.7A Use a regra de Trouton para estimar a entalpia de vaporização do bromo líquido, que ferve em 59°C.
>
> [***Resposta:*** 28 kJ·mol⁻¹ (experimentalmente, 29,45 kJ·mol⁻¹)]
>
> Teste 8.7B Use a regra de Trouton para estimar a entalpia de vaporização do dietil-éter, $C_4H_{10}O$, que ferve em 34,5°C.

Um aumento menor de entropia ocorre quando os sólidos fundem, porque um líquido é apenas ligeiramente mais desordenado do que um sólido (Fig. 8.5). Aplicando o mesmo argumento usado na vaporização para a entropia padrão de fusão de uma substância em seu ponto de fusão (ou de congelamento), tem-se

$$\text{Na temperatura de congelamento: } \Delta S_{fus}° = \frac{\Delta H_{fus}°}{T_f} \qquad (5)^*$$

Aqui, $\Delta H_{fus}°$ é a entalpia padrão de fusão e T_f é o ponto de fusão. Todas as entropias padrão de fusão são positivas (com uma única exceção: o hélio-3 sólido) e, portanto, são registradas normalmente sem o sinal positivo.

> Teste 8.8A Calcule a entropia padrão de fusão do mercúrio no ponto de congelamento (veja a Tabela 7.3).
>
> [***Resposta:*** 9,782 J·K⁻¹·mol⁻¹]
>
> Teste 8.8B Calcule a entropia padrão de fusão do benzeno no ponto de fusão (veja a Tabela 7.3).

Como as variações de entropia podem depender da temperatura, para encontrar a entropia de transição em uma temperatura diferente da temperatura de transição normal, temos que dividir o cálculo em três etapas (1). Por exemplo, se queremos saber a entropia de vaporização da água em 25°C e 1 bar, temos de imaginar que

1

- aquecemos o líquido até o ponto de ebulição normal, 100°C
- deixamos que vaporize
- então, fazemos o vapor resfriar até 25°C

Para acompanhar estas etapas:

- Use a Eq. 2 para acompanhar o aquecimento da água de 25°C até 100.°C (a capacidade calorífica da água é aproximadamente constante nessa faixa).
- Use a Eq. 4 para calcular a entropia de vaporização em 100.°C.
- Use a Eq. 2 para calcular a variação de entropia que acompanha o resfriamento do vapor de água de 100.°C até 25°C (um valor negativo).

Por fim, adicionamos as três contribuições para obter a quantidade que desejamos:

$$\Delta S_{vap}(25°C) = \Delta S(\text{aquecimento do líquido de 25°C até 100.°C}) + \Delta S_{vap}(100°C) + \Delta S(\text{resfriamento do vapor de 100 °C até 25°C})$$

Podemos dividir o cálculo dessa maneira porque a entropia é uma função de estado. Para um exemplo desse tipo de cálculo, veja o Exercício 8.43.

A entropia de uma substância aumenta quando ela funde e quando ela vaporiza.

8.5 Interpretação molecular da entropia

Até agora, só fomos capazes de calcular as *variações* de entropia de uma substância. Entretanto, a entropia é uma medida da desordem e é possível imaginar um estado perfeitamente ordenado da matéria, sem desordem posicional e, em $T = 0$, sem desordem térmica. Isso indica que existe um zero natural de entropia, isto é, um estado de ordem perfeita e, portanto, que, da mesma maneira que podemos estabelecer uma escala absoluta de temperatura, deveríamos poder estabelecer uma escala absoluta de entropia. Esta idéia é resumida pela **terceira lei da termodinâmica**:

> A entropia de todos os cristais perfeitos se aproxima de zero quando a temperatura absoluta se aproxima de zero.

FIGURA 8.6 Ludwig Boltzmann (1844-1906). Sua fórmula para a entropia (usando uma notação mais antiga para os logaritmos naturais) tornou-se seu epitáfio.

Isto é, $S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. O "cristal perfeito" do enunciado da terceira lei refere-se a uma substância na qual todos os átomos estão em um arranjo perfeitamente ordenado; logo, não ocorre desordem posicional. A parte $T \rightarrow 0$ do enunciado significa que, na ausência de movimento térmico, a desordem térmica também cessa quando a temperatura se aproxima de zero. Quando a temperatura de uma substância sobe acima de zero, mais orientações tornam-se disponíveis para as moléculas e a desordem térmica aumenta. Por isso, podemos esperar que a entropia de qualquer substância seja maior do que zero acima de $T = 0$.

Em 1877, o físico austríaco Ludwig Boltzmann propôs uma definição alternativa para a entropia, que permite calcular a entropia *absoluta* em qualquer temperatura (Fig. 8.6). Sua fórmula mostrou um modo de calcular a entropia quando medidas não podem ser feitas e aprofundou nosso entendimento sobre o significado da entropia em nível molecular. A **fórmula de Boltzmann** para a entropia é

$$S = k \ln W \qquad (6)^*$$

Encontramos a constante de Boltzmann, $k = 1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$, na Seção 7.2, quando vimos o teorema da equipartição. Ela se relaciona com a constante dos gases pela expressão $R = kN_A$. A quantidade W é o *número de arranjos que os átomos ou moléculas de uma amostra podem assumir e que tem a mesma energia total*. Cada arranjo das moléculas da amostra é um **microestado** diferente. Logo, W é igual ao número de microestados diferentes que correspondem à mesma energia. Um microestado dura só um instante. Assim, quando medimos as propriedades do grosso do sistema, estamos medindo uma média sobre todos os microestados que o sistema ocupou durante a medida. A entropia calculada a partir da fórmula de Boltzmann é chamada de **entropia estatística**.

Para entender a Eq. 6, imagine que temos um número muito grande de cópias do sistema que estamos estudando. Essa coleção é chamada de **ensemble**. Todas as cópias têm a mesma energia, mas a distribuição das moléculas nos níveis de energia disponíveis é diferente. Podemos imaginar que todas as cópias estão em uma caixa e que selecionamos uma das cópias cegamente. Se $W = 1$ para uma dada distribuição, o que acontece quando só existe um modo de obter uma determinada energia, então todas as cópias que selecionarmos corresponderão ao mesmo microestado. Este sistema tem entropia zero ($\ln 1 = 0$) e desordem zero, porque cada vez que fizermos uma seleção encontraremos o sistema naquele microestado. Podemos ter certeza de que o sistema estará sempre naquele microestado. Entretanto, se existe mais de um modo de arranjar as moléculas da amostra para obter a mesma energia, então nem todas as cópias que retirarmos da caixa serão iguais. Por exemplo, se uma determinada energia pode ser alcançada em 1.000 microestados diferentes ($W = 1.000$), então só existe 1 possibilidade em 1.000 de retirar da caixa um *determinado* microestado. Como a desordem do sistema é maior para este estado do que para o estado em que $W = 1$, a entropia desse estado é maior do que zero.

EXEMPLO 8.7

Cálculo da entropia de um sistema

Calcule a entropia de um pequeno sólido formado por quatro moléculas diatômicas de um composto binário como o monóxido de carbono, CO, em $T = 0$, quando (a) as quatro moléculas formam um cristal perfeitamente ordenado em que todas as moléculas estão alinhadas com os átomos C à esquerda (no alto, à esquerda, na Fig. 8.7) e (b) as quatro moléculas estão em orientações aleatórias (mas paralelas, qualquer uma das imagens da Fig. 8.7).

Antecipe Esperamos que, em $T = 0$, a entropia da amostra em (a) seja zero, visto que não há desordem nem de posição nem de energia porque todas as moléculas estão no estado de menor energia possível. Como a amostra em (b) tem desordem maior, esperamos que sua entropia tenha um valor maior.

PLANEJE Use a fórmula de Boltzmann (Eq. 6) para calcular a entropia da amostra.

RESOLVA (a) Como só existe um modo de arranjar as moléculas em um cristal perfeito, $W = 1$.

De $S = k \ln W$ e $W = 1$,

$$S = k \ln 1 = 0$$

FIGURA 8.7 Amostra pequena de monóxido de carbono sólido formada por quatro moléculas. Quando só existe uma maneira de arranjar as moléculas, em que todas elas apontam para a mesma direção (parte superior da figura, à esquerda), a entropia do sólido é zero. Quando todas as dezesseis maneiras de arranjar as moléculas de CO são acessíveis, a entropia do sólido é superior a zero.

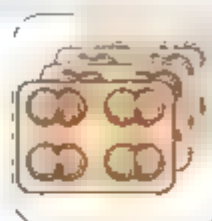
EXEMPLO 8.7 Continuação

Neste caso, todos os membros do ensemble são idênticos e podemos ter certeza de que qualquer seleção levará ao mesmo microestado. (b) O número total de arranjos possíveis das quatro moléculas é

$$W = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4$$

isto é, 16 arranjos diferentes são possíveis, todos com a mesma energia total. Agora, a probabilidade é de 1 em 16 de selecionar um determinado microestado do ensemble e, portanto, temos menos certeza sobre o estado atual do sistema. A entropia desse sólido pequeno é, então:

De $S = k \ln W$ e $W = 2^4$,

$$S = k \ln 2^4 = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \times \ln 16$$
$$= 3{,}8281 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

Avalie Como esperado, a entropia do sólido desordenado é maior do que a do sólido perfeitamente ordenado.

Teste 8.9A Calcule a entropia de uma amostra de um sólido em que as moléculas podem assumir uma de três orientações com a mesma energia. Suponha que a amostra tenha 30 moléculas.

[***Resposta:*** $4{,}5 \times 10^{-22}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$]

Teste 8.9B Calcule a entropia de uma amostra de um sólido no qual se supõe que uma molécula de benzeno substituída, C_6H_5F, pode assumir uma de seis orientações com a mesma energia. Suponha que a amostra tenha 1,00 mol de moléculas.

Para uma amostra de tamanho mais realístico do que a do Exemplo 8.7, como, por exemplo, uma amostra que contém 1,00 mol CO, que corresponde a $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de CO, cada uma das quais podendo ser orientada em uma de duas maneiras, existem $2^{6{,}02 \times 10^{23}}$ (um número astronomicamente grande) microestados diferentes, e a probabilidade de selecionar um determinado microestado em uma escolha aleatória é de somente 1 em $2^{6{,}02 \times 10^{23}}$. Devemos esperar uma entropia alta para o sólido. O cálculo usando $\ln x^a = a \ln x$ leva a

$$\text{De } S = k \ln W \qquad \text{e} \qquad W = 2^{6{,}02 \times 10^{23}}$$
$$S = k \ln 2^{6{,}02 \times 10^{23}}$$
$$= (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \times (6{,}02 \times 10^{23}) \times \ln 2$$
$$= 5{,}76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

Quando a entropia de 1,00 mol de CO é medida em temperaturas próximas de $T = 0$, o valor encontrado é $4{,}6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$. Esse valor, que é chamado de **entropia residual** da amostra, isto é, a entropia de uma amostra em $T = 0$, originada da desordem molecular que sobrevive àquela temperatura, está muito próximo de $5{,}76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, o que sugere que no cristal as moléculas estão em um arranjo quase aleatório. A razão para isso é que o momento de dipolo elétrico de uma molécula CO é muito pequeno, e a diferença de energia também é pequena,

EXEMPLO 8.8

Uso da fórmula de Boltzmann para interpretar a entropia residual

A entropia de 1,00 mol de $FClO_3$(s) em $T = 0$ é $10{,}1\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$. Sugira uma interpretação.

Antecipe A observação de que a entropia é diferente de zero em $T = 0$ sugere que as moléculas estão em posições desordenadas naquela temperatura.

PLANEJE É preciso determinar, a partir da forma da molécula (que pode ser obtida usando-se a teoria VSEPR), quantas orientações, W, têm a mesma probabilidade de serem adotadas em um cristal. Pode-se, então, usar a fórmula de Boltzmann para ver se o número de orientações leva ao valor observado de S.

FIGURA 8.8 Quatro arranjos possíveis de uma molécula tetraédrica de $FClO_3$ em um sólido.

RESOLVA A molécula de $FClO_3(s)$ é tetraédrica, e – desde que a energia das orientações seja quase a mesma – pode adotar quatro orientações no sólido, com o átomo de F em posições diferentes (Fig. 8.8). O número total de arranjos das moléculas em um cristal que tem N moléculas é, portanto:

$$W = (4 \times 4 \times 4 \times \ldots \times 4)_{N\ \text{termos}} = 4^N$$

A entropia é

De $S = k \ln W$, $W = 4^N$, $N = 6{,}02 \times 10^{23}$, e $\ln x^a = a \ln x$,

$$S = k \ln 4^{6,02\times10^{23}}$$
$$= (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \times (6{,}02 \times 10^{23}) \times \ln 4$$
$$= 11{,}5\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

Avalie Este valor é razoavelmente próximo do valor experimental de $10{,}1\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, o que sugere que, em $T = 0$, as moléculas estão em arranjo quase aleatório, em qualquer uma das quatro orientações possíveis.

Teste 8.10A Explique o resultado experimental de que, em $T = 0$, a entropia de 1 mol de $N_2O(s)$ é $6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$.

[*Resposta:* No cristal, as orientações NNO e ONN são igualmente prováveis.]

Teste 8.10B Apresente uma justificativa para a entropia do gelo ser diferente de zero em $T = 0$. Pense em como as ligações hidrogênio afetam a estrutura do gelo.

não importando se as moléculas se ordenam cabeça-cauda, cabeça-cabeça ou cauda-cauda, e, portanto, as moléculas se arranjam em qualquer direção. No caso de HCl sólido, a medida experimental dá $S = 0$, em temperaturas próximas de $T = 0$. Este valor indica que os momentos de dipolo das moléculas de HCl, maiores do que no caso anterior, levam as moléculas a um arranjo ordenado. Elas ficam sempre no arranjo cabeça-cauda e não há desordem de posição em $T = 0$.

A fórmula de Boltzmann relaciona a entropia de uma substância ao número de arranjos de moléculas que têm a mesma energia. Quando muitos níveis de energia são acessíveis, esse número e a entropia correspondente são altos.

8.6 Equivalência das entropias estatística e termodinâmica

As expressões da Eq. 1 ($\Delta S = q_{rev}/T$) e da Eq. 6 ($S = k \ln W$) são aparentemente definições muito diferentes da entropia. A primeira foi estabelecida a partir de considerações sobre o comportamento do conjunto da matéria, e a segunda por análise estatística do comportamento das moléculas. Para verificar que as duas definições são essencialmente iguais, precisamos mostrar que as variações de entropia preditas pela Eq. 6 são as mesmas deduzidas a partir da Eq. 1. Para isso, mostraremos que a fórmula de Boltzmann prevê corretamente a variação da entropia de um gás ideal em função do volume (Eq. 3a). Cálculos mais detalhados mostram que as duas expressões são coerentes entre si em todos os aspectos. Durante o desenvolvimento dessas ideias, aprofundaremos nosso entendimento do conceito de "desordem".

FIGURA 8.9 Os níveis de energia da partícula em uma caixa (a) tornam-se mais próximos à medida que o comprimento da caixa aumenta. (b) Como resultado, o número de níveis acessíveis à partícula aumenta e a entropia do sistema cresce. O intervalo de níveis termicamente acessíveis é ilustrado pela faixa colorida. A mudança de (a) para (b) é um modelo da expansão isotérmica de um gás ideal. A energia total das partículas é a mesma em cada caso.

Um gás ideal é formado por um grande número de moléculas que ocupam os níveis de energia característicos da partícula em uma caixa. Para simplificar, consideraremos uma caixa unidimensional (Fig. 8.9a), mas as mesmas considerações se aplicam a um recipiente tridimensional de qualquer forma. Em $T = 0$, somente o nível mais baixo de energia está ocupado; logo, $W = 1$ e a entropia é zero. Não há "desordem", porque sabemos que estado cada molécula ocupa.

Em qualquer temperatura acima de $T = 0$, as moléculas ocupam muitos níveis de energia, como mostrado na Figura 8.9. Como, agora, podemos distribuir as moléculas de muitas maneiras diferentes, existem muitos microestados e W é maior do que 1. Portanto, a entropia (que é proporcional a $\ln W$) é maior do que zero. A desordem aumentou, porque temos menos certeza do estado que uma determinada molécula ocupa. Por exemplo, em um sistema muito pequeno com apenas duas moléculas, A e B, em $T = 0$, podemos confiar que

as duas moléculas ocupam o nível mais baixo de energia. Entretanto, se em uma temperatura mais elevada um segundo estado está disponível, não saberemos se a molécula A ocupa o nível mais elevado e a molécula B permanece no nível fundamental, ou vice-versa.

Quando o comprimento da caixa aumenta, em temperatura constante (com $T > 0$), mais níveis de energia tornam-se acessíveis às moléculas, porque eles se aproximam. Como as moléculas se distribuem, agora, em um número maior de níveis, temos menos segurança sobre o nível de energia que determinada molécula ocupa. Em outras palavras, o valor de W aumenta à medida que o tamanho da caixa aumenta, e, pela fórmula de Boltzmann, o mesmo acontece com a entropia. O argumento se aplica também a uma caixa tridimensional: se o volume da caixa aumenta, o número de estados acessíveis também aumenta. Podemos usar esta relação para mostrar que a expressão na Eq. 3a ($\Delta S = nR \ln V_2/V_1$), que derivamos da Eq. 1, também pode ser deduzida a partir da Eq. 6.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para deduzir a Eq. 3 a partir da fórmula de Boltzmann, começamos por supor que o número de microestados disponíveis para uma única molécula é proporcional ao volume acessível a ela. Podemos, então, escrever que W = constante × V. Para N moléculas, o número de microestados é proporcional à enésima potência do volume:

$$W = (\text{constante} \times V) \times (\text{constante} \times V) \ldots_{N\ \text{vezes}} = (\text{constante} \times V)^N$$

Portanto, a variação da entropia estatística, quando uma amostra se expande isotermicamente do volume V_1 até o volume V_2, é

De $S = k \ln W$

$$\Delta S = k \ln (\text{constante} \times V_2)^N - k \ln (\text{constante} \times V_1)^N$$

Use $\ln x^a = a \ln x$.

$$\Delta S = Nk \ln (\text{constante} \times V_2) - Nk \ln (\text{constante} \times V_1)$$

Use $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$ e cancele as constantes

$$\Delta S = Nk \ln \frac{\text{constante} \times V_2}{\text{constante} \times V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Essa expressão é idêntica à Eq. 3, porque $N = nN_A$ (em que N_A é a constante de Avogadro) e $N_A k = R$, a constante dos gases. Portanto, $Nk = nN_A k = nR$ e $\Delta S = Nk \ln (V_2/V_1) = nR \ln (V_2/V_1)$. No caso da expansão isotérmica de um gás ideal, pelo menos, as duas definições fornecem resultados idênticos. Outro ponto é que o logaritmo do volume na Eq. 3 pode ser agora visto como tendo origem no logaritmo de W da fórmula de Boltzmann, e essa derivação mostra que o fato de S depender do logaritmo de V relaciona-se ao fato de que o número de estados acessíveis (medido por W) aumenta com o tamanho do recipiente.

TABELA 8.2 Entropia padrão molar da água em várias temperaturas

Fase	Temperatura (°C)	$S_m°$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
sólido	−273 (0 K)	3,4
	0	43,2
líquido	0	65,2
	20	69,6
	50	75,3
	100	86,8
vapor	100	196,9
	200	204,1

Também podemos usar a fórmula de Boltzmann para interpretar o aumento da entropia de uma substância quando a temperatura aumenta (Eq. 2 e Tabela 8.2). Usaremos o modelo da partícula em uma caixa para um gás, mas o raciocínio também se aplica a líquidos e sólidos, mesmo que os níveis de energia sejam muito mais complicados. Em baixas temperaturas, as moléculas do gás ocupam somente alguns poucos níveis de energia; logo, W é pequeno e a entropia é baixa. Quando a temperatura aumenta, as moléculas têm acesso a um número maior de níveis de energia (Fig. 8.10), ou seja, W cresce e a entropia também aumenta.

Mostramos que as entropias termodinâmica e estatística levam às mesmas conclusões. Podemos esperar que suas propriedades mais gerais sejam também as mesmas:

FIGURA 8.10 Mais níveis de energia tornam-se acessíveis em uma caixa de comprimento fixo à medida que a temperatura aumenta. A mudança de (a) para (b) é um modelo do efeito do aquecimento de um gás ideal em volume constante. Os níveis termicamente acessíveis são ilustrados pela faixa colorida. A energia média das moléculas também aumenta com o aumento da temperatura. Isto é, a energia interna e a entropia aumentam com a temperatura.

as duas moléculas ocupam o nível mais baixo de energia. Entretanto, se em uma temperatura mais elevada um segundo estado está disponível, não saberemos se a molécula A ocupa o nível mais elevado e a molécula B permanece no nível fundamental, ou vice-versa.

Quando o comprimento da caixa aumenta, em temperatura constante (com $T > 0$), mais níveis de energia tornam-se acessíveis às moléculas, porque eles se aproximam. Como as moléculas se distribuem, agora, em um número maior de níveis, temos menos segurança sobre o nível de energia que determinada molécula ocupa. Em outras palavras, o valor de W aumenta à medida que o tamanho da caixa aumenta, e, pela fórmula de Boltzmann, o mesmo acontece com a entropia. O argumento se aplica também a uma caixa tridimensional: se o volume da caixa aumenta, o número de estados acessíveis também aumenta. Podemos usar esta relação para mostrar que a expressão na Eq. 3a ($\Delta S = nR \ln V_2/V_1$), que derivamos da Eq. 1, também pode ser deduzida a partir da Eq. 6.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para deduzir a Eq. 3 a partir da fórmula de Boltzmann, começamos por supor que o número de microestados disponíveis para uma única molécula é proporcional ao volume acessível a ela. Podemos, então, escrever que W = constante × V. Para N moléculas, o número de microestados é proporcional à enésima potência do volume:

$$W = (\text{constante} \times V) \times (\text{constante} \times V)\ldots_{N\text{ vezes}} = (\text{constante} \times V)^N$$

Portanto, a variação da entropia estatística, quando uma amostra se expande isotermicamente do volume V_1 até o volume V_2, é

De $S = k \ln W$

$$\Delta S = k \ln (\text{constante} \times V_2)^N - k \ln (\text{constante} \times V_1)^N$$

Use $\ln x^a = a \ln x$.

$$\Delta S = Nk \ln (\text{constante} \times V_2) - Nk \ln (\text{constante} \times V_1)$$

Use $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$ e cancele as constantes

$$\Delta S = Nk \ln \frac{\text{constante} \times V_2}{\text{constante} \times V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Essa expressão é idêntica à Eq. 3, porque $N = nN_A$ (em que N_A é a constante de Avogadro) e $N_A k = R$, a constante dos gases. Portanto, $Nk = nN_A k = nR$ e $\Delta S = Nk \ln V_2/V_1 = nR \ln V_2/V_1$. No caso da expansão isotérmica de um gás ideal, pelo menos, as duas definições fornecem resultados idênticos. Outro ponto é que o logaritmo do volume na Eq. 3 pode ser agora visto como tendo origem no logaritmo de W da fórmula de Boltzmann, e essa derivação mostra que o fato de S depender do logaritmo de V relaciona-se ao fato de que o número de estados acessíveis (medido por W) aumenta com o tamanho do recipiente.

TABELA 8.2 Entropia padrão molar da água em várias temperaturas

Fase	Temperatura (°C)	$S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})
sólido	−273 (0 K)	3,4
	0	43,2
líquido	0	65,2
	20	69,6
	50	75,3
	100	86,8
vapor	100	196,9
	200	204,1

Também podemos usar a fórmula de Boltzmann para interpretar o aumento da entropia de uma substância quando a temperatura aumenta (Eq. 2 e Tabela 8.2). Usaremos o modelo da partícula em uma caixa para um gás, mas o raciocínio também se aplica a líquidos e sólidos, mesmo que os níveis de energia sejam muito mais complicados. Em baixas temperaturas, as moléculas do gás ocupam somente alguns poucos níveis de energia; logo, W é pequeno e a entropia é baixa. Quando a temperatura aumenta, as moléculas têm acesso a um número maior de níveis de energia (Fig. 8.10), ou seja, W cresce e a entropia também aumenta.

Mostramos que as entropias termodinâmica e estatística levam às mesmas conclusões. Podemos esperar que suas propriedades mais gerais sejam também as mesmas.

FIGURA 8.10 Mais níveis de energia tornam-se acessíveis em uma caixa de comprimento fixo à medida que a temperatura aumenta. A mudança de (a) para (b) é um modelo do efeito do aquecimento de um gás ideal em volume constante. Os níveis termicamente acessíveis são ilustrados pela faixa colorida. A energia média das moléculas também aumenta com o aumento da temperatura, isto é, a energia interna e a entropia aumentam com a temperatura.

1 Ambas são funções de estado.

Como o número de microestados disponíveis para o sistema depende somente do estado atual e não de sua história, W depende somente do estado atual do sistema e, portanto, o mesmo acontece com a entropia.

2 Ambas são propriedades extensivas.

Quando o número de moléculas dobra, o número de microestados aumenta de W para W^2 e a entropia muda de $k \ln W$ para $k \ln W^2$, ou $2k \ln W$. Portanto, a entropia estatística, como a entropia termodinâmica, é uma propriedade extensiva.

3 Ambas aumentam em uma mudança espontânea.

Em qualquer mudança irreversível, a desordem total do sistema e de sua vizinhança aumenta, o que significa que o número de microestados também aumenta. Se W aumenta, o mesmo acontece com $\ln W$ e com a entropia estatística.

4 Ambas aumentam com a temperatura.

Quando a temperatura do sistema aumenta, um número maior de microestados fica disponível e a entropia estatística também aumenta.

As equações usadas para calcular as variações de entropia estatística e de entropia termodinâmica levam ao mesmo resultado.

8.7 Entropias padrão molares

Para *calcular* a entropia de uma substância, usamos a fórmula de Boltzmann, mas os cálculos são às vezes muito difíceis e exigem muita manipulação da Eq. 6. Para *medir* a entropia de uma substância, usamos a definição termodinâmica, Eq. 1, em combinação com a terceira lei da termodinâmica. Como esta última diz que $S(0) = 0$ e a Eq. 2 pode ser usada para o cálculo da variação de entropia quando uma substância é aquecida até a temperatura de interesse, podemos escrever

$$S(T) = S(0) + \Delta S(\text{aquecendo de } 0 \text{ a } T) = \Delta S(\text{aquecendo de } 0 \text{ a } T)$$

A variação de entropia durante o aquecimento é calculada a partir da capacidade calorífica e da temperatura, como fizemos no Exemplo 8.2. Entretanto, como não podemos considerar a capacidade calorífica constante no intervalo até $T = 0$, temos de usar uma expressão mais geral.

COMO FAZEMOS ISSO?

Temos de levar em conta a possibilidade de que a capacidade calorífica mude com a temperatura. Para isso, voltemos à expressão

$$\Delta S(\text{aquecendo de } T_1 \text{ até } T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dT}{T}$$

Estabelecemos $T_1 = 0$ e $T_2 = T$, a temperatura de interesse, como os limites da integral. O aquecimento ocorre, em geral, a pressão constante e, então, substituímos C por C_P.

$$\Delta S(\text{aquecendo de } 0 \text{ a } T) = \int_0^T \frac{C_P\,dT}{T}$$

Portanto, usando a terceira lei e fazendo $S(0) = 0$, temos

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P\,dT}{T}$$

A integral de uma função (neste caso, de C_P/T) é a área sob a curva da função. Portanto, para medir a entropia de uma substância, precisamos medir a capacidade calorífica (em geral, a capacidade calorífica em pressão constante) em todas as temperaturas, de $T = 0$ até a temperatura de interesse. A entropia da substância é, então, obtida fazendo-se um gráfico de C_P/T contra T e medindo a área sob a curva (Fig. 8.11).

Note que fizemos C_P tender a zero quando $T \longrightarrow 0$. Isto é um fenômeno geral que é explicado pela mecânica quântica. Em temperaturas baixas, a energia disponível é tão pequena que transições para estados de mais alta energia não são estimuladas. A amostra não pode usar a energia e sua "capacidade de usar calor" é zero. Esta propriedade da matéria é uma das razões pelas quais o zero absoluto de temperatura nunca foi alcançado (Quadro 8.1).

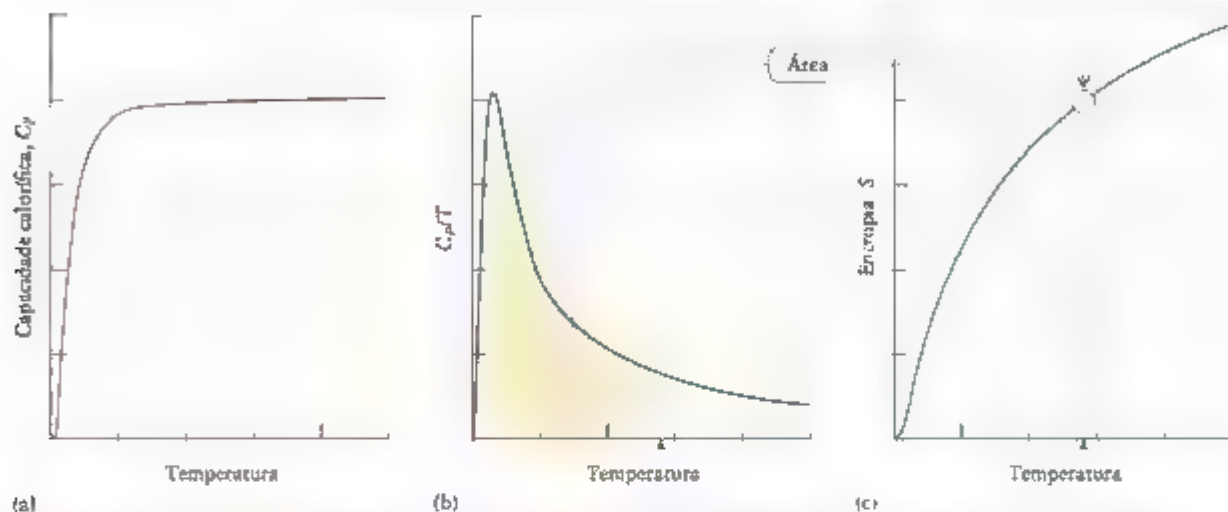



FIGURA 8.11 Determinação experimental da entropia. (a) A capacidade calorífica (em pressão constante, neste exemplo) de uma substância é determinada na faixa de temperaturas, de próximo do zero absoluto até a temperatura de interesse. (b) A área sob a curva de C_P/T contra T é determinada até a temperatura de interesse. (c) Esta área é a entropia da substância naquela temperatura.

QUADRO 8.1 Fronteiras da química: À procura do zero absoluto

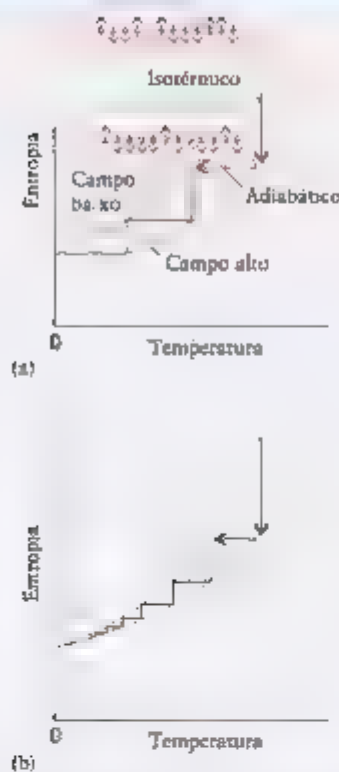
A possibilidade de alcançar o zero absoluto ($T = 0$) intriga os cientistas há muitos anos. No zero absoluto seria possível estudar as propriedades dos materiais em seu estado de energia mais baixo. Assim, por exemplo, em temperaturas muito baixas um padrão de interferência de feixes de *laser* pode ser usado para criar um "retículo óptico", um conjunto de paredes de energia potencial dispostas simetricamente no qual átomos poderiam ser presos para formar cristais perfeitos, que poderiam ser usados para criar pequenos dispositivos para computadores em nanoescala.

A terceira lei da termodinâmica nos diz que é impossível atingir o zero absoluto em um processo termodinâmico cíclico com um número finito de etapas. Entretanto, pode ser possível, ainda, atingir o zero absoluto através de um processo não cíclico, e temperaturas extremamente baixas foram alcançadas recentemente por vários métodos.

Um método de tentar atingir $T = 0$ é alternar a magnetização isotérmica com a desmagnetização adiabática. Este método utiliza a vantagem do fato de que, em um campo magnético, os elétrons com spins para baixo (↓) têm energia ligeiramente inferior aos elétrons com spins para cima (↑). Se os spins para cima puderem ser convertidos em spins para baixo, a amostra terá energia total menor e, portanto, temperatura menor. Se todos os spins pudessem ser convertidos em spins para baixo, a temperatura atingiria o zero absoluto.

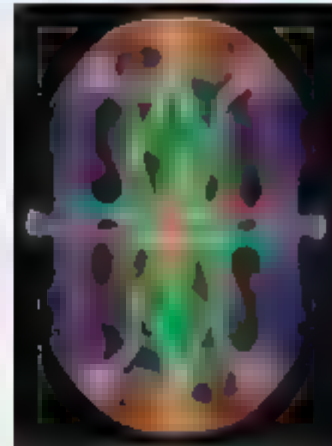
Uma amostra fria e paramagnética que não está em um campo magnético tem números idênticos de spins para baixo e para cima porque os dois estados de spin têm a mesma energia (Veja o Quadro 3.2). Isso é verdadeiro, independentemente da temperatura. Assim, a primeira etapa é esfriar a amostra por meios convencionais (pondo-a, por exemplo, em contato com hélio líquido). Depois, usa-se o campo magnético. Os spins para baixo têm agora energia mais baixa do que os spins para cima e, portanto, são um pouco mais numerosos. Chamemos este estado de A. A amostra que está neste estado tem uma entropia característica, que reflete o número ligeiramente superior de spins para baixo e a temperatura da amostra. Se houvesse um número maior de spins para baixo, a temperatura da amostra seria mais baixa. Nossa tarefa é, portanto, inverter alguns spins para "virá-los" para baixo.

Para fazer isso, usamos duas etapas, como podemos ver na primeira figura. Na primeira etapa o campo é aumentado. Como resultado, as energias dos dois estados divergem e as populações se ajustam. Este ajuste de populações ocorre enquanto a amostra está em contato com o meio e sua temperatura não se altera. É a *etapa de magnetização isotérmica*. A entropia cai nessa etapa porque, embora a temperatura permaneça a mesma, os spins ficaram mais ordenados. Chamemos este estado de B.

Na segunda etapa, o contato térmico com a vizinhança é interrompido, logo qualquer nova alteração será adiabática, isto é, não envolve transferência de energia na forma de calor entre o sistema e a vizinhança. Em qualquer processo adiabático, a entropia não se altera (porque $\Delta S = q_{rev}/T$ e $q_{rev} = 0$). Sob tais condições adiabáticas, o campo magnético é reduzido até o

O resfriamento de uma amostra por desmagnetização adiabática segue as etapas mostradas aqui. As setas nos destaques representam o alinhamento dos spins dos elétrons da amostra. As setas dos gráficos indicam a direção em que a amostra vai. Primeiro, a entropia diminui em temperatura constante com a aplicação do campo magnético, depois a amostra é desmagnetizada em um ambiente adiabático e a temperatura cai para manter a entropia constante. (a) Se as duas curvas não coincidissem, o zero absoluto poderia ser atingido. Entretanto, (b) as curvas se encontram antes de atingir o zero absoluto.

valor em que estava no estado A. Entretanto, apesar da redução do campo magnético, a entropia é a mesma do estado B, em que um campo magnético intenso estava presente. Como vimos, à entropia mais baixa corresponde uma temperatura mais baixa do que a inicial: a amostra esfriou. As duas etapas são repetidas até que a temperatura caia o mais possível. Entretanto, como as duas curvas da ilustração convergem em $T = 0$, este processo cíclico não permite que se alcance o zero absoluto.

Um refinamento do processo é usar spins nucleares em vez dos spins dos elétrons. Como os momentos magnéticos nucleares são muito mais fracos do que os momentos magnéticos dos elétrons, eles não interagem tão fortemente com a vizinhança e são isolados mais efetivamente. Temperaturas extremamente baixas podem ser alcançadas com o uso de spins nucleares, técnica que é chamada de *desmagnetização nuclear adiabática*.

Outras metodologias podem ser usadas para atingir temperaturas muito baixas. Na University of Colorado, Eric Cornell e Carl Wieman trabalharam com um grupo de estudantes e pesquisadores para atingir uma das temperaturas mais baixas

Esta visualização em 3D de um condensado de Bose-Einstein ilustra como os átomos que circulam são mantidos juntos por um campo magnético. As variações de brilho mostram variações de densidade. Quanto mais escura a área, mais densa é a matéria. As áreas mais brilhantes são vórtices, criados pelas forças que interagem. A linha em torno do equador é um artefato da visualização.

já atingida. Eles resfriaram uma pequena amostra contendo cerca de 10 milhões de átomos de rubídio, apenas, ao alinhar um feixe de radiação infravermelha na contracorrente de um feixe de átomos de rubídio. O impacto dos fótons de infravermelho quase parou o movimento dos átomos. Os átomos foram então aprisionados em um campo magnético e resfriados quando se permitiu que os átomos de maior energia escapassem. O grupo atingiu a temperatura de cerca de 700 nK. Em temperaturas tão baixas, os átomos perderam, aparentemente, sua identidade como indivíduos e passaram a formar, por meios quantomecânicos, um "condensado", uma nova forma de matéria em que os átomos se fundem para formar uma partícula única, maior, que se comporta como um único átomo. A segunda figura é uma visualização do condensado.

No MIT, pesquisadores encontraram um modo de usar *lasers* para reduzir a temperatura de objetos volumosos até cerca de um grau kelvin. Em temperaturas muito baixas, efeitos quânticos podem ser observados mesmo em objetos macroscópicos.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

Os métodos para levar objetos volumosos até temperaturas muito baixas têm de ser mais refinados. Além disso, existem muitas questões sem resposta sobre o zero absoluto que merecem solução. Por exemplo, muitas substâncias tornam-se supercondutoras em temperaturas muito baixas. O que aconteceria com a condutividade no zero absoluto?

Exercícios relacionados: 8.95 a 8.98

Leitura complementar: P. Atkins, "The third Law: The unattainability of zero," *Four Laws That Drive the Universe*, pp. 101-121, Oxford University Press, 2007. M. Lewenstein & A. Sanpera, "Probing quantum magnetism with cold atoms," *Science*, vol. 319, Jan. 18, 2008, pp. 292-293. Nova, "Absolute zero," http://www.pbs.org/wgbh/nova/zero/.

FIGURA 8.12 A entropia de um sólido aumenta com o aumento da temperatura. A entropia cresce rapidamente quando o sólido se funde para formar um líquido mais desordenado e, então, gradualmente aumenta, de novo, até o ponto de ebulição. Um segundo salto, maior, na entropia ocorre quando o líquido se vaporiza.

Vimos que

$$S(T) = \text{área sob a curva no gráfico de } C_P/T \text{ contra } T \text{ de } 0 \text{ até a temperatura de interesse} \quad (7)$$

Se uma transição de fase ocorre entre $T = 0$ e a temperatura de interesse, temos de adicionar a entropia de transição correspondente, usando a Eq. 3 e, possivelmente, a Eq. 4 (Fig. 8.12). Por exemplo, se quiséssemos saber a entropia da água líquida, em 25°C, poderíamos medir a capacidade calorífica do gelo de $T = 0$ (ou o mais próximo possível desse valor) até $T = 273{,}15$ K, determinar a entropia de fusão naquela temperatura, usando a entalpia de fusão, e então, medir a capacidade calorífica da água líquida de $T = 273{,}15$ K até 298,15 K. A Tabela 8.3 fornece valores selecionados da **entropia padrão molar**, S_m°, a entropia molar de uma substância pura, em 1 bar. Observe que todos os valores na tabela referem-se a 298,15 K, a temperatura em que, por convenção, os dados termodinâmicos devem ser apresentados.

Podemos usar a interpretação molecular da entropia para entender por que algumas substâncias têm altas entropias padrão molares e outras não. Comparemos, por exemplo, a entropia molar do diamante, 2,4 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, com a do chumbo, 64,8 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, muito maior. A baixa entropia do diamante é a esperada de um sólido com ligações rígidas. Na temperatura normal, os átomos não são capazes de se agitar tanto quanto os átomos de chumbo. Estes últimos são, também, muito mais pesados e têm mais níveis vibracionais de energia disponíveis do que os átomos mais leves (porque os níveis de energia permitidos estão mais próximos).

A diferença em entropia molar entre dois gases (compare H_2 e N_2 na Tabela 8.3, por exemplo) pode ser entendida em termos do modelo da partícula em uma caixa, levando-se em conta que os níveis de energia estão mais próximos quando a massa das moléculas é maior (Fig. 8.13). Pode-se ver, também, que espécies maiores e mais complexas têm entropias molares maiores do que as menores e mais simples (compare $CaCO_3$ com CaO ou C_2H_5OH com H_2O). Os líquidos têm entropias molares maiores do que os sólidos, porque a liberdade de movimentos das moléculas de um líquido leva a um estado menos ordenado da matéria. As entropias molares dos gases, nos quais as moléculas ocupam volumes muito maiores e têm movimentos quase completamente desordenados, são substancialmente maiores do que as dos líquidos correspondentes.

FIGURA 8.13 Os níveis de energia da partícula em uma caixa são mais espaçados para (a) moléculas leves do que para (b) moléculas pesadas. Como resultado, o número de níveis termicamente acessíveis (área colorida) é maior, na mesma temperatura, para as moléculas pesadas do que para as moléculas leves e a entropia da substância que tem moléculas pesadas é correspondentemente maior.

Teste 8.11A Que substância, em cada par, tem a maior entropia molar: (a) 1 mol de CO_2(g) em 25°C e 1 bar ou 1 mol de CO_2(g) em 25°C e 3 bar; (b) 1 mol de He(g) em 25°C, ou 1 mol de He(g) em 100°C no mesmo recipiente; (c) Br_2(l) ou Br_2(g) na mesma temperatura? Explique suas conclusões.

[**Resposta:** (a) CO_2(g) em 1 bar, porque a desordem aumenta com o volume; (b) He(g) em 100°C, porque a desordem aumenta com a temperatura; (c) Br_2(g), porque o estado vapor tem menos ordem do que o estado líquido.]

Teste 8.11B Use as informações da Tabela 8.3 ou do Apêndice 2A para determinar qual é a forma alotrópica mais ordenada e prediga o sinal de ΔS de cada transição: (a) estanho branco (Fig. 8.14) transforma-se em estanho cinza em 25°C; (b) diamante transforma-se em grafita em 25°C.

As entropias padrão molares aumentam quando a complexidade de uma substância aumenta.

TABELA 8.3 Entropias padrão molares em 25°C ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)*

Gases	S_m°	Líquidos	S_m°	Sólidos	S_m°
amônia, NH_3	192,4	benzeno, C_6H_6	173,3	óxido de cálcio, CaO	39,8
dióxido de carbono, CO_2	213,7	etanol, C_2H_5OH	160,7	carbonato de cálcio, $CaCO_3$	92,9
hidrogênio, H_2	130,7	água, H_2O	69,9	diamante, C	2,4
nitrogênio, N_2	191,6			grafita, C	5,7
oxigênio, O_2	205,1			chumbo, Pb	64,8

*Outros dados estão no Apêndice 2A.

As entropias padrão molares aumentam quando a complexidade da substância aumenta. As entropias padrão molares dos gases são maiores do que as de sólidos e líquidos comparáveis na mesma temperatura.

FIGURA 8.14 O estanho cinza e o estanho branco são duas formas sólidas de estanho. A forma branca, mais densa, é a fase mais estável acima de 13°C e a forma cinza, mais quebradiça, é a mais estável abaixo dessa temperatura.

8.8 Entropias padrão de reação

A entropia é um conceito importante em química porque podemos usá-la para predizer a direção natural de uma reação. Entretanto, temos de lembrar que a entropia da vizinhança, não só a entropia do sistema, também muda quando o calor produzido ou absorvido pela reação entra ou sai do sistema. A variação de entropia do sistema e da vizinhança afeta a direção de uma reação, porque ambas contribuem para a entropia do universo.

É fácil prever o sinal da variação da entropia da vizinhança se o sinal da entalpia da reação é conhecido. Se a reação é exotérmica, calor é liberado para a vizinhança e sua entropia aumenta ($\Delta S_{viz} > 0$). Se a reação é endotérmica, calor deixa a vizinhança e sua entropia diminui ($\Delta S_{viz} < 0$). Desenvolveremos este ponto quantitativamente na próxima seção, mas seria muito útil não esquecer esta conclusão qualitativa.

Em alguns casos, podemos prever o sinal da variação de entropia de um sistema sem recorrer ao cálculo. Como, por exemplo, a entropia molar de um gás é muito maior do que a dos sólidos e líquidos, qualquer mudança da quantidade de moléculas de gás normalmente supera quaisquer outras variações de entropia durante uma reação. O aumento da quantidade de gás leva, geralmente, a uma variação positiva de entropia. Ao contrário, o consumo de gás normalmente resulta em variação negativa. Reações que produzem um grande número de moléculas pequenas e a dissolução de uma substância levam, em geral, a entropias positivas. As variações de entropia são balanceadas muito mais adequadamente nas reações em que não há mudança da quantidade de gás ou em que gases não participam. Para essas reações, temos de usar dados numéricos para prever o sinal da variação de entropia do sistema.

Teste 8.12A Sem calcular os valores, estime o sinal da variação da entropia do sistema para a reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ e explique sua resposta.

[***Resposta:*** negativa, porque existe redução do número de moléculas de gás]

Teste 8.12B Sem calcular os valores, estime o sinal da variação da entropia do sistema para a reação $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ e explique sua resposta.

Para calcular a variação de entropia que acompanha uma reação, temos de saber as entropias molares de todas as substâncias que dela participam. Podemos, então, calcular a diferença entre as entropias dos produtos e dos reagentes. Mais especificamente, a **entropia padrão de reação**, $\Delta S°$, é a diferença entre as entropias padrão molares dos produtos e dos reagentes, levando em conta os coeficientes estequiométricos.

$$\Delta S° = \sum nS_m°(\text{produtos}) - \sum nS_m°(\text{reagentes}) \qquad (8)^*$$

O primeiro termo da soma, à direita, é a entropia padrão molar dos produtos e o segundo, a dos reagentes. Aqui, n representa os vários coeficientes estequiométricos da equação química. Se a temperatura de interesse é 25°C, podemos usar os valores da Tabela 8.3 e do Apêndice 2A para calcular $\Delta S°$.

EXEMPLO 8.9

Cálculo da entropia padrão de reação

Calcule a entropia padrão da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ em 25°C.

Antecipe Espera-se que a entropia diminua porque a quantidade de moléculas de gás diminui.

PLANEJE Para encontrar o valor numérico, use a equação química para escrever uma expressão para $\Delta S°$, como vimos na Eq. 8, e, então, substitua os valores da Tabela 8.3 ou do Apêndice 2A.

Continua →

EXEMPLO 8.9 Continuação

RESOLVA

A equação química permite escrever

$$\Delta S^\circ = \overbrace{(2\ \text{mol})S_m^\circ(NH_3, g)}^{\text{Produto}} - \overbrace{\{(1\ \text{mol})S_m^\circ(N_2, g) + (3\ \text{mol})S_m^\circ(H_2, g)\}}^{\text{Reagentes}}$$

$$= 2(192,4\ \text{J·K}^{-1}) - \{(191,6\ \text{J·K}^{-1}) + 3(130,7\ \text{J·K}^{-1})\}$$

$$= -198,9\ \text{J·K}^{-1}$$

Avalie Como o valor de ΔS° é negativo, o produto tem menos ordem do que os reagentes, em parte, porque ocupa um volume menor — exatamente como esperado.

Uma nota em boa prática Evite o erro de igualar a zero as entropias dos elementos, como você faria para ΔH_f°: as entropias a serem usadas são valores absolutos para a temperatura de interesse e só são zero em $T = 0$.

Teste 8.13A Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entropia padrão da reação $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ em 25°C.

[***Resposta:*** +175,8 J·K^{-1}]

Teste 8.13B Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entropia padrão da reação $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$ em 25°C.

A entropia padrão de reação é a diferença entre a entropia padrão molar dos produtos e a dos reagentes, corrigidas pelas quantidades de cada espécie que toma parte na reação. Ela é positiva (aumento de entropia) se houver produção de gás na reação e negativa (diminuição de entropia) se houver consumo de gás.

VARIAÇÕES GLOBAIS DE ENTROPIA

Alguns processos parecem desafiar a segunda lei. Por exemplo, a água transforma-se espontaneamente em gelo em baixas temperaturas, e compressas frias para ferimentos de atletas ficam geladas, mesmo em dias quentes, quando o nitrato de amônio em seu interior se dissolve em água. A própria vida parece ir contra a segunda lei. Cada célula de um ser vivo é extraordinariamente organizada. Milhares de compostos diferentes, cada um com uma função específica a realizar, movem-se na coreografia intrincada a que chamamos vida. Como as moléculas em nossos corpos puderam formar essas estruturas complexas, altamente organizadas, a partir de lodo, lama ou gás? Nossa existência parece, à primeira vista, contradizer a segunda lei da termodinâmica.

O dilema resolve-se quando percebemos que a segunda lei refere-se somente aos sistemas *isolados*. Para interpretar a segunda lei corretamente, temos de levar em conta que qualquer sistema é parte de um sistema isolado mais amplo, que inclui a vizinhança do sistema de interesse. Somente se a variação de entropia *total*, a soma das variações do sistema e da vizinhança, é positiva, é que o processo é espontâneo. Nossa tarefa é, portanto, ver como calcular a variação de entropia da vizinhança e, então, combiná-la com a variação de entropia do sistema. Já mencionamos de forma qualitativa o que deveríamos esperar: processos exotérmicos levam ao aumento de entropia da vizinhança e processos endotérmicos reduzem sua entropia. Agora temos de tornar quantitativas essas conclusões. Conhecendo a variação da entropia total, poderemos prever se uma reação é espontânea, se a reação inversa é espontânea ou se o sistema está em equilíbrio.

FIGURA 8.15 O sistema global isolado, que serve de modelo para os eventos que ocorrem no mundo, é formado por um sistema menor e sua vizinhança imediata. Os únicos eventos que podem ocorrer espontaneamente no sistema global isolado são os que correspondem a um aumento de entropia do sistema menor e sua vizinhança imediata.

8.9 Vizinhança

O sistema em si e sua vizinhança constituem o "sistema isolado" ao qual a segunda lei se refere (Fig. 8.15). Só quando a variação de entropia *total*

$$\overbrace{\Delta S_{tot}}^{\text{Variação de entropia total}} = \overbrace{\Delta S}^{\text{Variação de entropia do sistema}} + \overbrace{\Delta S_{viz}}^{\text{Variação de entropia da vizinhança}} \qquad (9)^*$$

é positiva, o processo será espontâneo. Como é costume, as propriedades do sistema são escritas sem subscritos; logo, ΔS é a variação de entropia do sistema e ΔS_{viz} é a variação de entropia da vizinhança. É muito importante entender que um processo em que ΔS decresce pode ser espontâneo, desde que a entropia da vizinhança faça *crescer* ΔS_{tot}.

Um exemplo do papel da vizinhança na determinação da direção espontânea de um processo é o congelamento da água. Pode-se ver, na Tabela 8.2, que, em 0°C, a entropia molar da água líquida é 22,0 J·K^{-1}·mol^{-1}, maior do que a do gelo na mesma temperatura. Em consequência, quando a água congela, em 0°C, sua entropia *diminui* 22,0 J·K^{-1}·mol^{-1}. Embora a entropia das substâncias aumente quando a temperatura sobe, elas fazem isso mais ou menos com a mesma velocidade, logo as variações de entropia de uma transição de fase ou de uma reação química não variam muito com a temperatura. Portanto, pode-se esperar, logo abaixo de 0°C, quase a mesma diminuição. A experiência diária mostra, porém, que a água congela espontaneamente abaixo de 0°C. É claro que a vizinhança tem de desempenhar um papel decisivo: se sua entropia aumentar mais de 22,0 J·K^{-1}·mol^{-1} quando a água congela, então a variação de entropia total será positiva.

Podemos usar a Eq. 1 para calcular a variação de entropia da vizinhança se levarmos em conta as seguintes etapas:

- Como consideramos que a vizinhança é sempre grande, sua temperatura permanece constante, independentemente de quanta energia é transferida dela, ou para ela, na forma de calor; logo, podemos sempre usar a Eq. 1 na forma $\Delta S_{viz} = q_{viz,rev}/T$.
- O calor que deixa o sistema entra na vizinhança, $q_{viz} = -q$ (logo, se $q = -10$ kJ, significando que 10 kJ deixaram o sistema, $q_{viz} = +10$ kJ, significando que 10 kJ entraram na vizinhança).
- Para um sistema mantido em pressão constante, o calor que deixa o sistema pode ser igualado à variação de entalpia do sistema e podemos escrever $q = \Delta H$, e, portanto, $q_{viz} = -\Delta H$.
- Como a vizinhança é grande, qualquer transferência de calor para ela é tão pequena, de sua perspectiva, que pode ser vista como estando ocorrendo reversivelmente e, portanto, $q_{viz,rev} = -\Delta H$.

Podemos, agora, escrever

$$\Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H}{T} \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \qquad (10)^*$$

Essa importante fórmula, que pode ser derivada mais formalmente das leis da termodinâmica, aplica-se quando qualquer mudança ocorre em temperatura e pressão constantes. Note que, para uma determinada variação de entalpia do sistema (isto é, uma determinada liberação de calor), a entropia da vizinhança aumenta mais se a temperatura é baixa do que se for alta (Fig. 8.16). A explicação é a analogia com o "espirro na rua", mencionada na Seção 8.2. Como ΔH é independente do caminho, pode-se aplicar a Eq. 10 se o processo é reversível ou irreversível.

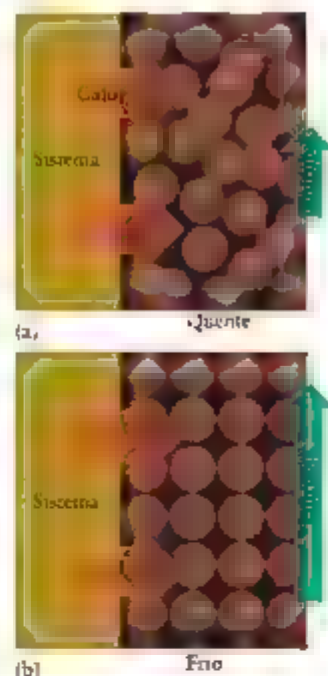



FIGURA 8.16 (a) Quando uma determinada quantidade de calor flui em uma vizinhança aquecida, ela produz muito pouco caos adicional e o aumento de entropia é pequeno. (b) Quando a vizinhança está fria, entretanto, a mesma quantidade de calor faz uma diferença considerável no grau de desordem e a variação de entropia da vizinhança é correspondentemente grande.

EXEMPLO 8.10

Cálculo da variação de entropia da vizinhança

Calcule a variação de entropia da vizinhança quando a água congela em −10.°C. Use $\Delta H_{fus}(H_2O) = 6{,}0$ kJ·mol^{-1} em −10.°C.

Antecipe Espera-se que a variação de entropia da vizinhança aumente quando a água congela porque o calor liberado aumenta o movimento térmico dos átomos da vizinhança (Fig. 8.17).

PLANEJE Para calcular a variação de entropia da vizinhança quando a água congela, escrevemos $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus}$ e convertemos a temperatura em kelvins.

O que devemos levar em conta? Que a temperatura da vizinhança é constante e que ΔH_{fus} é igual, em −10.°C e em 0°C.

RESOLVA

$\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus} = -6{,}0$ kJ·mol^{-1} e $T = (-10. + 273)$ K $= 263$ K. Então

Continua →

FIGURA 8.17 (a) Em um processo exotérmico, o calor escapa para a vizinhança e aumenta sua entropia. (b) Em um processo endotérmico, a entropia da vizinhança diminui. As setas vermelhas representam a transferência de calor entre o sistema e a vizinhança, e as setas verdes indicam a variação de entropia da vizinhança.

EXEMPLO 8.10 Continuação

De $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T$

$$\Delta S_{viz} = \frac{6{,}01 \times 10^{3}\ J\cdot mol^{-1}}{263\ K} = +23\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

Avalie Note que o aumento de entropia da vizinhança é maior do que a diminuição da entropia do sistema, $-22{,}0\ J\cdot K^{-1}$ (o valor em $-10\ °C$ é semelhante ao valor em $0\ °C$). Logo a variação total é positiva e o congelamento da água é espontâneo em $-10\ °C$.

Teste 8.14 Calcule a variação de entropia da vizinhança quando 1,00 mol de $H_2O(l)$ vaporiza em 90°C e 1 bar. Considere a entalpia de vaporização da água como $40{,}7\ kJ\cdot mol^{-1}$.

[*Resposta:* $-112\ J\cdot K^{-1}$]

Teste 7.12B Calcule a variação de entropia da vizinhança quando 2,00 mols de $NH_3(g)$ se formam a partir dos elementos em 298 K.

A variação de entropia da vizinhança em um processo que ocorre em pressão e temperatura constantes é igual a $-\Delta H/T$, em que ΔH é a variação de entropia do sistema.

8.10 Variação de entropia total

Como já salientamos, *para usar a entropia na avaliação da direção da mudança espontânea, devemos considerar as variações de entropia do sistema e da vizinhança:*

Se ΔS_{tot} é positivo (aumento), o processo é espontâneo.
Se ΔS_{tot} é negativo (diminuição), o processo inverso é espontâneo.
Se $\Delta S_{tot} = 0$, o processo não tende a nenhuma das direções.

Em uma reação exotérmica, como a síntese da amônia ou uma reação de combustão, o calor liberado pela reação aumenta a desordem da vizinhança. Em alguns casos, a entropia do sistema pode diminuir, como quando um gás se converte em um sólido ou um líquido. Entretanto, desde que ΔH seja grande e negativo, a liberação da energia como calor na vizinhança aumenta sua entropia de tal modo que ela domina a variação total e a reação torna-se espontânea (Fig. 8.18).

Entropia total
Entropia da vizinhança
Entropia do sistema
(a) (b)

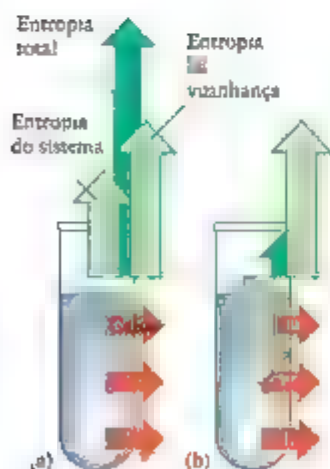



FIGURA 8.18 Em uma reação exotérmica, (a) a variação total de entropia é, com certeza, positiva quando a entropia do sistema cresce. (b) A variação total de entropia também pode ser positiva quando a entropia do sistema diminui. A reação é espontânea em ambos os casos.

EXEMPLO 8.11

Cálculo da variação de entropia total de um processo

Verifique se a combustão do magnésio é espontânea, em 25°C, em condições padrão, sabendo que

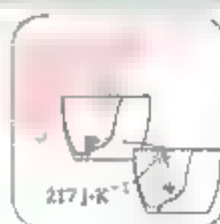
$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s) \qquad \Delta S° = -217\ J\cdot K^{-1} \qquad \Delta H° = -1202\ kJ$$

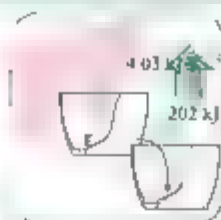
Antecipe Sabemos que o magnésio queima no ar com chama brilhante (lembre-se da ilustração da p. F2). Logo podemos confiar em que a combustão, como todas as combustões, é espontânea (no sentido termodinâmico).

PLANEJE Encontre a variação de entropia da vizinhança usando a Eq. 10 e calcule a variação de entropia total usando a Eq. 9.

RESOLVA

Determine a variação de entropia do sistema (dada, neste caso).

$$\Delta S° = -217\ J\cdot K^{-1}$$

Determine a variação de entropia da vizinhança a partir de $\Delta S_{viz}^{\circ} = -\Delta H^{\circ}/T$

$$\Delta S_{viz}^{\circ} = -\frac{(-1{,}202 \times 10^{6}\ \text{J})}{298\ \text{K}}$$
$$= +4{,}03 \times 10^{3}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Determine a variação de entropia total a partir de $\Delta S_{tot}^{\circ} = \Delta S^{\circ} + \Delta S_{viz}$

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = -217\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} + (4{,}03 \times 10^{3}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$= +3{,}81 \times 10^{3}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Avalie Como ΔS_{tot}° é positivo, a reação é espontânea nas condições padrão mesmo com a entropia do sistema diminuindo.

Teste 8.15A Será que a formação do fluoreto de hidrogênio a partir de seus elementos na forma mais estável é espontânea, em 25°C? Para a reação $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\ HF(g)$, $\Delta H^{\circ} = -542{,}2$ kJ e $\Delta S^{\circ} = +14{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

[*Resposta*: $\Delta S_{viz} = +1819\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; portanto, $\Delta S_{tot} = 1833\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, espontâneo]

Teste 8.15B Será que a formação do benzeno a partir de seus elementos na forma mais estável é espontânea, em 25°C? Para a reação $6\ C(\text{grafita}) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$, $\Delta H^{\circ} = +49{,}0$ kJ e $\Delta S^{\circ} = -253{,}18\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

As reações endotérmicas espontâneas foram um quebra-cabeça para os químicos do século XIX, que acreditavam que as reações só podiam ocorrer na direção do decréscimo de energia do sistema. Para eles, era como se os reagentes das reações endotérmicas fossem levados espontaneamente a energias maiores, como um peso que repentinamente saltasse do piso para cima de uma mesa. Entretanto, o *critério para a espontaneidade é o aumento da entropia total, não o decréscimo da energia do sistema*. Com certeza, em uma reação endotérmica, a entropia da vizinhança decresce à medida que o calor flui da vizinhança para o sistema. Todavia, ainda poderá haver um aumento total de entropia se a desordem do sistema aumentar o suficiente. As reações endotérmicas devem ser acompanhadas por um aumento da desordem do sistema se elas forem espontâneas (Fig. 8.19). As reações endotérmicas espontâneas são comandadas pelo aumento dominante da desordem do sistema.

FIGURA 8.19 Uma reação endotérmica só é espontânea quando a entropia do sistema cresce o suficiente para superar a diminuição de entropia da vizinhança.

Ao examinar a variação total de energia, podemos chegar a algumas conclusões importantes sobre os processos em curso no universo. Por exemplo, vimos, na Seção 7.3, que o trabalho máximo de expansão é atingido quando a expansão ocorre reversivelmente, igualando a pressão externa à pressão do sistema em cada momento. Essa relação é sempre verdadeira: *um processo produz o máximo de trabalho se ele ocorre reversivelmente*. Em outras palavras, w_{rev} é mais negativo (mais energia deixa o sistema na forma de trabalho) do que w_{irrev}. Entretanto, como a energia interna é uma função de estado, ΔU é igual para qualquer caminho entre os mesmos dois estados. Logo, como $\Delta U = q + w$, tem-se que q_{rev}, o calor absorvido no caminho reversível, deve ser mais positivo do que q_{irrev}, o calor absorvido em qualquer outro caminho, porque só então as somas de q e w serão iguais. Se agora substituirmos q_{rev} na Eq. 1 pela quantidade menor q_{irrev}, obteremos $\Delta S > q_{irrev}/T$. Isto é, em geral, podemos escrever a **desigualdade de Clausius**:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \qquad \textbf{(11a)*}$$

FIGURA 8.20 (a) Quando um processo é reversível — isto é, quando o sistema está em equilíbrio com sua vizinhança —, a variação de entropia da vizinhança é o negativo da variação de entropia do sistema e a mudança total é zero. (b) Em um processo irreversível entre os mesmos dois estados do sistema, o estado final da vizinhança é diferente do estado final da parte (a) e a variação do sistema não é cancelada pela variação de entropia da vizinhança. No total, ocorre aumento de entropia.

em que a igualdade é válida para um processo reversível. Para um sistema completamente isolado, como o da Figura 8.15, $q = 0$ para qualquer processo que ocorra dentro dele. Segue-se, da Eq. 11a, que

$$\Delta S \geq 0 \text{ para qualquer processo em um sistema isolado} \qquad (11b)$$

Isto é, mostramos que *a entropia não pode diminuir em um sistema isolado*. Este é outro enunciado da segunda lei da termodinâmica. Ele nos diz que, como resultado de todos os processos que ocorrem à nossa volta, a entropia do universo cresce continuamente.

Vamos agora considerar um sistema isolado, formado pelo sistema que nos interessa e sua vizinhança (novamente, como o da Figura 8.15). Para qualquer mudança espontânea nesse sistema isolado, sabemos, pela Eq. 11b, que $\Delta S_{tot} > 0$. Se calcularmos um processo hipotético em particular, no qual $\Delta S_{tot} < 0$, poderemos verificar que o inverso daquele processo é espontâneo.

Um último ponto é que dois caminhos, um reversível e o outro irreversível, entre dois estados de um mesmo sistema deixam a vizinhança em estados diferentes. Como a entropia é uma função de estado, o valor de ΔS, a variação de entropia do sistema, é o mesmo em ambos os caminhos. Entretanto, ΔS_{tot} é diferente para os dois caminhos, porque a entropia da vizinhança muda diferentemente em cada caso. Por exemplo, a expansão isotérmica de um gás ideal sempre resulta na variação de entropia do sistema dada pela Eq. 3. Entretanto,

EXEMPLO 8.12

Cálculo da variação de entropia total para a expansão de um gás ideal

Calcule ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} para (a) a expansão isotérmica reversível e (b) a expansão livre isotérmica irreversível de 1,00 mol de moléculas de um gás ideal de 8,00 L até 20,00 L, em 292 K. Explique as diferenças encontradas nos dois caminhos.

Antecipe (a) Devemos esperar um aumento positivo da entropia do gás que se expande, mas como a expansão é reversível, a variação de entropia total é zero. (b) Para uma expansão irreversível, devemos esperar uma variação de entropia total positiva.

PLANEJE Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia do sistema é a mesma, seja qual for o caminho entre os dois estados; logo, podemos usar a Eq. 3 para calcular ΔS nas partes (a) e (b). Para a entropia da vizinhança, é preciso encontrar o calor transferido para a vizinhança. Podemos, nos dois casos, usar o fato de que $\Delta U = 0$ para a expansão isotérmica de um gás ideal e combinar essa condição com $\Delta U = w + q$ e concluir que $q = -w$. Podemos, então, usar a Eq. 4 do Capítulo 7 para calcular o trabalho realizado na expansão isotérmica reversível de um gás ideal, e a Eq. 9 deste capítulo para encontrar a soma. As variações calculadas estão resumidas na Figura 8.21.

RESOLVA (a) No caso do caminho reversível:

De $\Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$,

$$\Delta S = (1{,}00 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times \ln\frac{20{,}0 \text{ L}}{8{,}00 \text{ L}}$$

$$= +7{,}6 \text{ J K}^{-1}$$

A variação de entropia do gás é positiva, como esperado. Como $\Delta U = 0$, $q = -w$. Portanto, como o calor que foi para a vizinhança é igual ao calor que flui para fora do sistema,

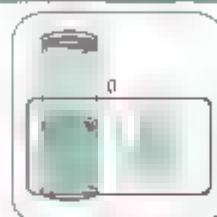
FIGURA 8.21 Variações de entropia e energia interna quando um gás ideal sofre uma mudança (a) reversível e (b) irreversível entre os mesmos dois estados, como descrito no Exemplo 8.12.

De $q_{viz} = -q$, $q = -w$, e $w = -nRT \ln (V_2/V_1)$,

$$q_{viz} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

De $\Delta S_{viz} = q_{viz}/T$,

$$\Delta S_{viz} = -\frac{nRT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -\Delta S = -7,6\ \text{J·K}^{-1}$$

De $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$,

$$\Delta S_{tot} = 7,6\ \text{J·K}^{-1} - 7,6\ \text{J·K}^{-1} = 0$$

(b) No caso do caminho irreversível.

Nenhum trabalho é feito para a expansão livre (Seção 7.3); logo, $w = 0$. Como $\Delta U = 0$, segue-se que $q = 0$ e, portanto,

$$q_{viz} = 0$$

De $\Delta S_{viz} = q_{viz}/T$,

$$\Delta S_{viz} = 0$$

ΔS é o mesmo, em $+7,6\ \text{J·K}^{-1}$. A variação total de entropia é, portanto,

$$\Delta S_{tot} = +7,6\ \text{J·K}^{-1}$$

Avalie Como esperado, para o processo reversível $\Delta S_{tot} = 0$ e para o processo irreversível, $\Delta S_{tot} > 0$.

Teste 8.16A Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} (a) da expansão isotérmica reversível e (b) da expansão livre isotérmica de 1,00 mol de moléculas de um gás ideal de 10,00 atm e 0,200 L para 1,00 atm e 2,00 L em 298 K.

[***Resposta:*** (a) $\Delta S = +19,1\ \text{J·K}^{-1}$; $\Delta S_{viz} = -19,1\ \text{J·K}^{-1}$, $\Delta S_{tot} = 0$; (b) $\Delta S = +19,1\ \text{J·K}^{-1}$; $\Delta S_{viz} = 0$; $\Delta S_{tot} = +19,1\ \text{J·K}^{-1}$]

Teste 8.16B Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} da compressão isotérmica reversível de 2,00 mols de moléculas de um gás ideal de 1,00 atm e 4,00 L para 20,00 atm e 0,200 L em 298 K.

TABELA 8.4 Critérios para a espontaneidade

ΔS	ΔS_{viz}	ΔS_{tot}	Caráter
>0	>0	>0	espontâneo
<0	<0	<0	não espontâneo. O processo inverso é espontâneo.
>0	<0		espontâneo se ΔS for maior do que $-\Delta S_{viz}$
<0	>0		espontâneo se ΔS_{viz} for maior do que $-\Delta S$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Um dos problemas com o uso da segunda lei para verificar se uma reação é espontânea é que para obter a variação de entropia total temos de calcular três quantidades: a variação de entropia do sistema, a variação de entropia da vizinhança e a soma dessas duas quantidades. Poderíamos evitar grande parte do trabalho se uma única propriedade reunisse os cálculos de entropia do sistema e da vizinhança. Essa simplificação é obtida pela introdução de uma nova função de estado, a "energia livre de Gibbs". A energia livre de Gibbs não só permite verificar se uma reação é espontânea, mas, também, quanto trabalho de não expansão podemos obter de um sistema – uma consideração essencial no estudo de alimentos e combustíveis – e, ainda, como a mudança de temperatura pode mudar a espontaneidade de uma reação. Veremos, no Capítulo 10, como a energia livre de Gibbs determina a composição de uma mistura de reação no equilíbrio. A energia livre de Gibbs é, provavelmente, a quantidade mais usada e mais útil nas aplicações da termodinâmica em química.

8.12 Um olhar sobre o sistema

A energia livre de Gibbs, G, tem este nome em homenagem a Josiah Willard Gibbs (Fig. 8.23), o físico norte-americano do século XIX responsável pela transformação da termodinâmica, de mera teoria abstrata a um tema de grande utilidade.

A variação total de entropia, ΔS_{tot}, é a soma das variações no sistema, ΔS, e sua vizinhança, ΔS_{viz}, com $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$. Em um processo em temperatura e pressão constantes, a variação de entropia da vizinhança é dada pela Eq. 10, $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T$. Portanto,

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \underbrace{\Delta S_{viz}}_{-\Delta H/T} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad \text{em pressão e temperatura constantes} \qquad (13)$$

Essa equação mostra como calcular a variação total de entropia usando informações somente do sistema. A limitação é que a equação só é válida em pressão e temperatura constantes.

A próxima etapa é introduzir a **energia livre de Gibbs**, G, que é definida como

$$G = H - TS \qquad (14)^*$$

Essa quantidade, comumente conhecida como *energia livre* e, mais formalmente, como *energia livre de Gibbs*, é definida somente em termos de funções de estado, logo, G é uma função de estado. Em toda a química, só usamos as variações de G e não o seu valor absoluto. Em um processo que ocorre em temperatura constante, a variação de energia livre é

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{em temperatura constante} \qquad (15)^*$$

Comparando-se essa expressão rearranjada como

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$$

com a Eq. 13, em que existe a restrição adicional da pressão constante, vemos que $\Delta G/T = -\Delta S_{tot}$ e que, portanto,

$$\Delta G = -T\Delta S_{tot} \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \qquad (16)$$

O sinal negativo dessa equação significa que, em pressão e temperatura constantes, um aumento na entropia total corresponde a uma diminuição da energia livre de Gibbs. Portanto, em temperatura e pressão constantes, ***a direção da mudança espontânea é a direção da diminuição da energia livre de Gibbs*** (Fig. 8.24). A grande importância da introdução da energia livre de Gibbs é que, ***se a pressão e a temperatura permanecem constantes, podemos predizer se um processo é espontâneo somente em termos das propriedades termodinâmicas do sistema***. Observe que restringimos esta discussão a processos em que a pressão e a temperatura são constantes, mas ao fazer isso podemos expressar a espontaneidade nas condições usuais do laboratório em termos do sistema isolado.

FIGURA 8.23 Josiah Willard Gibbs (1839-1903).

FIGURA 8.24 Em pressão e temperatura constantes, a direção da mudança espontânea é a diminuição da energia livre. O estado de equilíbrio de um sistema corresponde ao ponto mais baixo na curva.

TABELA 8.5 Fatores que favorecem a espontaneidade

Variação de entalpia	Variação de entropia	Espontâneo?
exotérmico ($\Delta H < 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, $\Delta G < 0$
exotérmico ($\Delta H < 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	sim, se $\lvert T\Delta S\rvert < \lvert\Delta H\rvert$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, se $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	não, $\Delta G > 0$

A Equação 15 resume os fatores que determinam a direção da mudança espontânea em temperatura e pressão constantes. para uma variação espontânea, procuramos valores de ΔH, ΔS e T que levam a um valor negativo de ΔG (Tabela 8.5). Uma condição que pode levar a um ΔG negativo é um grande valor negativo de ΔH, como em uma reação de combustão. Como vimos, um grande valor negativo de ΔH corresponde a um grande aumento de entropia da vizinhança. Entretanto, um valor negativo de ΔG pode ocorrer mesmo se ΔH for positivo (uma reação endotérmica), quando $T\Delta S$ é grande e positivo. Neste caso, como vimos na Seção 8.10, a força condutora da reação é o aumento de entropia do sistema.

Teste 8.18A Será que um processo não espontâneo com ΔS negativo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada (considerando que ΔH e ΔS independem da temperatura)?

[***Resposta:*** Não.]

Teste 8.18B Será que um processo não espontâneo com ΔS positivo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada (considerando que ΔH e ΔS independem da temperatura)?

Vimos que o critério para o equilíbrio é $\Delta S_{tot} = 0$. Segundo a Eq. 16, em um processo em pressão e temperatura constantes, a condição de equilíbrio é

$$\Delta G = 0 \text{ em pressão e temperatura constantes} \qquad (17)$$

Se, ao calcularmos o ΔG de um processo, encontrarmos $\Delta G = 0$, sabemos imediatamente que o sistema está em equilíbrio. Por exemplo, quando gelo e água estão em equilíbrio em uma determinada temperatura e pressão, sabemos que a energia livre de Gibbs de 1 mol de $H_2O(l)$ deve ser igual à energia livre de Gibbs de 1 mol de $H_2O(s)$. Em outras palavras, a energia livre de Gibbs por mol de água em cada fase é a mesma.

EXEMPLO 8.13

Determinar se um processo é espontâneo

Calcule a variação de energia livre molar, ΔG_m, do processo $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$ em 1 atm e (a) 10 °C, (b) 0 °C. Verifique, para cada temperatura, se a fusão é espontânea, em pressão constante. Trate ΔH_{fus} e ΔS_{fus} como independentes da temperatura.

Antecipe Como o sólido e o líquido estão em equilíbrio no ponto de fusão, espera-se que $\Delta G = 0$ em 0 °C. Acima desta temperatura, a fusão do sólido é favorecida, logo esperamos que ΔG seja negativo em 10 °C.

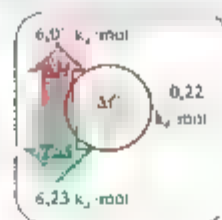
PLANEJE Encontre a entalpia de fusão da água na Tabela 7.3 (os valores dados são para 1 atm e a temperatura de transição). A entropia de fusão da água é dada na Seção 8.9. Use a Eq. 15 para calcular a variação de energia livre.

O que devemos levar em conta? Que ΔH_{fus} e ΔS_{fus} são constantes na faixa de temperatura de interesse.

RESOLVA A entalpia de fusão é 6,01 $kJ\cdot mol^{-1}$ e a entropia de fusão é 22,0 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. Esses valores são quase independentes da temperatura na faixa considerada.

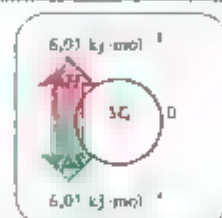
(a) Em 10 °C,

De $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$,

$$\Delta G_m = 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - (283\ \text{K}) \times (22{,}0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})$$
$$= 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - 6{,}23 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1}$$
$$= 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - 6{,}23\ \text{kJ·mol}^{-1}$$
$$= -0{,}22\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

Uma nota em boa prática: Não se esqueça de converter o valor da entropia para quilojoules antes de subtrair $T\Delta S$ de ΔH.

(b) Em 0 °C,

De $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$,

$$\Delta G_m = 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - (273\ \text{K}) \times (22{,}0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})$$
$$= 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} - 6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1} = 0$$

Avalie Como esperado, a variação de energia livre de Gibbs molar é negativa em 10 °C e a fusão é espontânea naquela temperatura. Em 0 °C, o gelo e a água estão em equilíbrio.

Teste 8.19A Calcule a variação de energia livre de Gibbs molar do processo $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ em 1 atm e (a) 95 °C; (b) 105 °C. A entalpia de vaporização é 40,7 kJ·mol^{-1} e a entropia de vaporização é +109,1 J·K^{-1}·mol^{-1}. Indique, em cada caso, se a vaporização é espontânea ou não.

[***Resposta:*** (a) +0,6 kJ·mol^{-1}, não espontânea; (b) −0,5 kJ·mol^{-1}, espontânea]

Teste 8.19B Calcule a variação de energia livre de Gibbs molar do processo $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$ em 1 atm e (a) 350 °C; (b) 370 °C. A entalpia de vaporização é 59,3 kJ·mol^{-1} e a entropia de vaporização é 94,2 J·K^{-1}·mol^{-1}. Indique, em cada caso, se a vaporização é espontânea ou não.

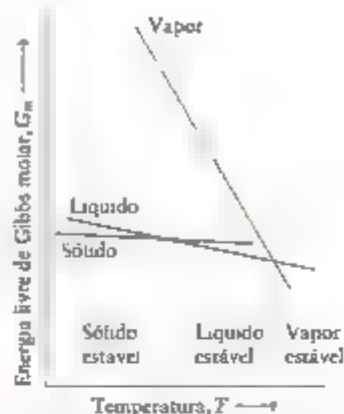



FIGURA 8.25 Variação da energia livre (molar) com a temperatura para três fases de uma substância em uma dada pressão. A fase mais estável é a que tem a energia livre molar mais baixa. Pode-se ver que, quando a temperatura aumenta, a fase sólido, a fase líquido e a fase vapor tornam-se, sucessivamente, a fase mais estável.

A energia livre de Gibbs de uma substância diminui quando a temperatura aumenta em pressão constante. Esta conclusão é uma consequência da definição $G = H - TS$ e do fato de que a entropia de uma substância pura é sempre positiva. Quando T aumenta, TS também aumenta e uma quantidade maior é subtraída de H. Outra importante conclusão é que a energia livre de Gibbs diminui mais rapidamente com a temperatura na fase gás de uma substância do que na fase líquido. O mesmo acontece com a energia livre de Gibbs do líquido, que diminui mais rapidamente do que a energia livre de Gibbs do sólido (Fig. 8.25).

Podemos agora apreciar a origem termodinâmica das transições de fase. Em temperaturas baixas, a energia livre molar do sólido é a mais baixa, logo, existe a tendência para que o líquido congele e reduza sua energia livre. Acima de uma determinada temperatura, a energia livre do líquido torna-se menor do que a do sólido e a substância tem a tendência espontânea de fundir. Em temperaturas ainda mais altas, a energia livre molar da fase gás fica abaixo da linha do líquido e a substância tende espontaneamente a vaporizar. A temperatura de cada mudança de fase corresponde ao ponto de interseção das linhas das duas fases, como se pode ver na Fig. 8.25.

As posições relativas das três linhas da Fig. 8.25 são diferentes para cada substância. Uma possibilidade – que depende da energia das interações intermoleculares nas fases condensadas – é o líquido ficar na posição mostrada na Fig. 8.26. Neste caso, o estado líquido nunca é a linha mais baixa, em qualquer temperatura. Quando a temperatura sobe acima

FIGURA 8.26 No caso de certas substâncias e em certas pressões, a energia livre molar da fase líquido pode não ficar, em nenhum momento, abaixo das outras duas fases. Nestes casos, o líquido nunca é a fase estável e, em pressão constante, o sólido sublima quando a temperatura aumenta até o ponto de interseção das linhas do sólido e do vapor.

do ponto de interseção das linhas do sólido e do gás, a transição direta do sólido ao vapor torna-se espontânea. Este é o tipo de gráfico esperado para uma substância como o dióxido de carbono, que sublima na pressão atmosférica.

A variação de energia livre de Gibbs de um processo é uma medida da variação da entropia total de um sistema e sua vizinhança, quando a temperatura e a pressão são constantes. Os processos espontâneos, em temperatura e pressão constantes, são acompanhados pela diminuição da energia livre de Gibbs.

8.13 Energia livre de Gibbs de reação

A diminuição da energia livre como um indicador de mudança espontânea e $\Delta G = 0$ como critério de equilíbrio aplicam-se a qualquer tipo de processo, desde que ele ocorra em pressão e temperatura constantes. Como as reações químicas são nosso interesse principal na química, concentremos nossa atenção nelas e em como calcular ΔG de uma reação.

A função termodinâmica usada como critério de espontaneidade para uma reação química é a **energia livre de Gibbs de reação**, ΔG (comumente chamada de "energia livre de reação"). Esta quantidade é definida como a diferença entre as energias livres de Gibbs molares, G_m, de produtos e reagentes.

$$\Delta G = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes}) \qquad (18)$$

em que n são os coeficientes estequiométricos da equação química. Por exemplo, no caso da formação da amônia, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$:

$$\Delta G = \{(2\text{ mols}) \times G_m(NH_3)\} - \{(1\text{ mol}) \times G_m(N_2) + (3\text{ mols}) \times G_m(H_2)\}$$

A energia livre de Gibbs molar de uma substância em uma mistura depende de que moléculas ela tem como vizinhas, logo, as energias livres de Gibbs molares de NH_3, N_2 e H_2 mudam quando a reação prossegue. No início da reação, por exemplo, uma molécula de NH_3 tem como vizinhos principalmente moléculas de N_2 e H_2, mas em um estágio avançado da reação a maior parte dos vizinhos é de moléculas de NH_3. Como as energias livres de Gibbs mudam quando a reação prossegue, a energia livre de Gibbs da reação também muda. Se $\Delta G < 0$ em uma determinada composição, então a reação é espontânea. Se $\Delta G > 0$ em uma determinada composição, então a reação inversa (a decomposição da amônia em nosso exemplo) é espontânea.

A **energia livre de Gibbs padrão de reação**, $\Delta G°$, é definida como a energia livre de Gibbs de reação em termos das energias livres de Gibbs *padrão* molares dos reagentes e produtos.

Estados padrão são definidos na Seção 7.15.

$$\Delta G° = \sum nG_m°(\text{produtos}) - \sum nG_m°(\text{reagentes}) \qquad (19)$$

Em outras palavras, a energia livre de Gibbs padrão de reação é a diferença de energia livre de Gibbs entre os produtos nos seus estados padrão e os reagentes nos seus estados padrão na temperatura especificada. Como o estado padrão de uma substância é sua forma pura em 1 bar, a energia livre de Gibbs *padrão* de reação é a diferença de energia livre de Gibbs entre os produtos puros e os reagentes *puros*. É uma quantidade fixa para uma dada reação e não varia quando a reação prossegue. Veremos, em breve, a enorme importância desta quantidade. Os pontos a lembrar são:

- $\Delta G°$ é fixo para uma dada reação e temperatura.
- ΔG só depende da composição da mistura de reação, logo, varia – e pode até trocar de sinal – quando a reação prossegue.

As Equações 18 e 19 não são muito úteis na prática porque, como já comentamos, só podemos conhecer as variações das energias livres de Gibbs das substâncias, não os seus valores absolutos. Entretanto, podemos utilizar a mesma técnica que usamos para encontrar a entalpia padrão de reação na Seção 7.18, em que atribuímos a cada componente uma entalpia padrão de formação, $\Delta H_f°$. Podemos também tabular as energias livres de formação das substâncias e, então, usá-las para calcular $\Delta G°$. A **energia livre de Gibbs padrão de formação, $\Delta G_f°$** (a "energia livre padrão de formação") de uma substância é *a energia livre de Gibbs padrão de reação por mol de formação de um composto a partir de seus elemen-*

Como vimos, em alguns textos você encontrará 1 atm como definição de estados padrão. A definição moderna é 1 bar. A mudança na pressão padrão altera muito pouco os valores tabelados.

TABELA 8.6 Exemplos das formas mais estáveis dos elementos

Elemento	Forma mais estável, em 25°C e 1 bar
H_2, O_2, Cl_2, Xe	gás
Br_2, Hg	líquido
C	grafita
Na, Fe, I_2	sólido

TABELA 8.7 Energias livres padrão de formação em 25°C (kJ·mol⁻¹)*

Gases	$\Delta G_f°$	Líquidos	$\Delta G_f°$	Sólidos	$\Delta G_f°$
amônia	16,45	benzeno	+124,3	carbonato de cálcio[†]	1128,8
dióxido de carbono	−394,4	etanol	174,8	cloreto de prata,	−109,8
dióxido de nitrogênio	+51,3	água	237,1		
água	228,6				

*Outros dados estão no Apêndice 2A.
[†]Calcita.

tos na forma mais estável. A forma mais estável de um elemento é o estado que tem a mais baixa energia livre (Tabela 8.6). Por exemplo, a energia livre padrão de formação do gás iodeto de hidrogênio, em 25°C, é $\Delta G_f°(HI, g) = +1,70$ kJ·mol⁻¹. Ela é a energia livre de Gibbs por mol de HI da reação $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \longrightarrow HI(g)$. Segue-se que, pela definição, as energias livres de Gibbs padrão de formação dos elementos na sua forma mais estável são iguais a zero; por exemplo, $\Delta G_f°(I_2, s) = 0$ para a reação "vazia" $I_2(s) \longrightarrow I_2(s)$, porque não há diferença entre reagentes e produtos.

As energias livres padrão de formação podem ser determinadas de várias maneiras. A maneira mais simples e direta é combinar os dados de entalpia e entropia de tabelas, como as Tabelas 7.5 e 8.3. A Tabela 8.7 lista alguns valores de várias substâncias comuns. Uma lista mais ampla se encontra no Apêndice 2A.

EXEMPLO 8.14

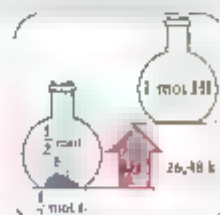
Cálculo da energia livre padrão de formação usando dados de entalpia e entropia

Calcule a energia livre padrão de formação de HI(g) em 25°C usando sua entropia padrão e sua entalpia padrão de formação.

PLANEJE Primeiramente, escrevemos a equação química da formação do HI(g) e calculamos a energia livre padrão de reação usando $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. É melhor escrever a equação dando o coeficiente estequiométrico 1 para o composto de interesse, porque então $\Delta G° = \Delta G_f°$. A entalpia padrão de formação pode ser obtida no Apêndice 2A. A entropia padrão de reação é obtida como no Exemplo 8.9, usando os dados da Tabela 8.3 ou do Apêndice 2A.

RESOLVA A equação química é $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \longrightarrow HI(g)$.

Dos dados no Apêndice 2A,

$$\Delta H° = (1\ mol) \times \Delta H_f°(HI, g) = +26,48\ kJ$$

Da Eq. 8 deste capítulo,

$$\Delta S° = S_m°(HI, g) - \{\tfrac{1}{2}S_m°(H_2, g) + \tfrac{1}{2}S_m°(I_2, s)\}$$

$$= \{(1\ mol) \times (206,6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})\}$$

$$- \{(\tfrac{1}{2}\ mol) \times (130,7) + (\tfrac{1}{2}\ mol) \times (116,1)\}\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= +83,2\ J \cdot K^{-1} = +0,0832\ kJ \cdot K^{-1}$$

Continua →

EXEMPLO 8.14 Continuação

De $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,

$$\Delta G^\circ = (1\ \text{mol}) \times (+26{,}48\ \text{kJ·mol}^{-1}) - (298\ \text{K}) \times (0{,}0832\ \text{kJ·K}^{-1})$$
$$= +1{,}69\ \text{kJ}$$

Avalie A energia livre padrão de formação de HI(g) é, portanto, +1,69 kJ·mol^{-1}, em boa concordância com o valor +1,70 kJ·mol^{-1}, citado no texto. Observe que, como esse valor é positivo, a formação de HI puro em 1 bar a partir de seus elementos não é espontânea. O HI puro tende a se decompor em seus elementos em 25°C.

Teste 8.20A Calcule a energia livre padrão de formação de NH_3(g) em 25°C, usando a entalpia de formação e as entropias molares das espécies envolvidas em sua formação.

[**Resposta:** −16,5 kJ·mol^{-1}]

Teste 8.20B Calcule a energia livre padrão de formação de C_3H_6(g), ciclo propano, em 25°C.

FIGURA 8.27 A energia livre de Gibbs padrão de formação de um composto é definida como a energia livre de Gibbs padrão de reação por mol do composto, quando este é formado a partir de seus elementos. Ela representa a "altitude termodinâmica" em relação aos elementos que estão ao "nível do mar". Os valores numéricos estão em quilojoules por mol.

A energia livre padrão de formação de um composto, em uma dada temperatura, é uma medida de sua estabilidade em relação a seus elementos em condições padrão. Os dados do Apêndice 2A são para 298,15 K, a temperatura convencional para o registro de dados termodinâmicos. Se $\Delta G_f^\circ < 0$, em uma certa temperatura, o composto tem energia livre menor do que seus elementos puros e os elementos tendem espontaneamente a formar o composto nesta temperatura (Fig. 8.27). Dizemos que o composto é "mais estável" nas condições padrão do que seus elementos. Se $\Delta G_f^\circ > 0$, a energia livre do composto é maior do que a de seus elementos e o composto tende espontaneamente a se transformar nos elementos puros. Neste caso, dizemos que os elementos são "mais estáveis" do que o composto puro. Por exemplo, a energia livre padrão de formação do benzeno é +124 kJ·mol^{-1}, em 25°C, e o benzeno é instável em relação a seus elementos em condições padrão em 25°C.

Um composto **termodinamicamente estável** é um composto cuja energia livre de Gibbs padrão de formação é negativa (a água é um exemplo). Um composto **termodinamicamente instável** é um composto cuja energia livre de Gibbs padrão de formação é positiva (o benzeno é um exemplo). Esses compostos têm a tendência termodinâmica de se decomporem em seus elementos. Entretanto, essa tendência pode não ser observada, na prática, porque a decomposição pode ser muito lenta. Na verdade, o benzeno pode ser guardado por um tempo infinito sem que ocorra decomposição. Substâncias que são termodinamicamente instáveis, mas sobrevivem por longos períodos, são chamadas de **não lábeis** ou, até mesmo, de **inertes**. Por exemplo, o benzeno é termodinamicamente instável, mas é não lábil. Substâncias que se decompõem ou reagem rapidamente são chamadas de **lábeis**. A maior parte dos radicais é lábil. É importante perceber a diferença entre estabilidade e labilidade:

- *Estável* e *instável* são termos que se referem à tendência termodinâmica de uma substância em se decompor em seus elementos.
- *Lábil*, *não lábil* e *inerte* são termos que se referem à velocidade na qual essa tendência é concretizada.

As velocidades das reações são discutidas no Capítulo 14.

Teste 8.21A Será que a glicose é estável em relação a seus elementos em 25°C e condições padrão?

[**Resposta:** Sim; para a glicose, $\Delta G_f^\circ = -910.\ \text{kJ·mol}^{-1}$, um valor negativo.]

Teste 8.21B Será que a metilamina, CH_3NH_2, é estável em relação a seus elementos em 25°C e condições padrão?

Assim como podemos combinar entalpias padrão de formação para obter entalpias padrão de reação, também podemos combinar energias livres padrão de formação para obter energias livres padrão de reação:

$$\Delta G° = \sum n\Delta G_f°(\text{produtos}) - \sum n\Delta G_f°(\text{reagentes}) \qquad (20)*$$

em que, como de hábito, n são os coeficientes estequiométricos das equações químicas.

EXEMPLO 8.15

Cálculo da energia livre de Gibbs padrão de uma reação

Calcule a energia livre de Gibbs padrão da reação

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

e decida se a reação é espontânea em condições padrão em 25°C.

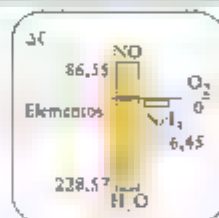
Antecipe A reação é uma combustão (neste caso, da amônia), e combustões normalmente são espontâneas (no sentido termodinâmico); portanto, devemos esperar uma energia livre de Gibbs negativa.

PLANEJE Obtenha as energias livres de Gibbs de formação no Apêndice 2A e use a Eq. 20 para calcular a energia livre de Gibbs da reação.

O que devemos levar em conta? Que todos os reagentes e produtos são substâncias puras e que a pressão de cada uma é 1 bar.

RESOLVA

Do Apêndice 2A e da Eq. 20,

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \{(4\text{ mol}) \times \Delta G_f°(NO, g) + (6\text{ mol}) \times \Delta G_f°(H_2O, g)\} \\ &\quad - \{(4\text{ mol}) \times \Delta G_f°(NH_3, g) + (5\text{ mol}) \times \Delta G_f°(O_2, g)\} \\ &= \{4(86,55) + 6(-228,57)\} - \{4(-16,45) + 0\}\text{ kJ} \\ &= -959,42\text{ kJ}\end{aligned}$$

Avalie Podemos concluir que, como esperado, a combustão da amônia é espontânea em 25°C em condições padrão.

Teste 8.22A Calcule a energia livre de Gibbs padrão de reação de $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$ a partir das energias livres de Gibbs de formação em 25°C.

[*Resposta* $\Delta G° =$ 514,38 kJ]

Teste 8.22B Calcule a energia livre de Gibbs padrão da reação $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s, \text{glicose}) + 6\,O_2(g)$ a partir das energias livres de Gibbs de formação em 25°C

A energia livre de Gibbs padrão de formação de uma substância é a energia livre de Gibbs padrão de reação por mol do composto quando ele é formado a partir de seus elementos na forma mais estável. O sinal de $\Delta G_f°$ nos diz se um composto é estável ou instável em relação a seus elementos. As energias livres de Gibbs padrão de formação são usadas no cálculo das energias livres de Gibbs padrão de reação usando-se a Eq. 20.

8.14 Energia livre e trabalho de não expansão

Estamos agora prontos para ver por que a energia livre de Gibbs é chamada de energia *livre*: veremos que a variação de energia livre de Gibbs que acompanha um processo permite a predição do trabalho máximo de não expansão que um processo pode realizar quando a temperatura e a pressão são constantes. Em outras palavras, a energia livre de Gibbs é uma medida da energia que está *livre* para realizar o trabalho de não expansão. Como vimos na Seção 7.3, o trabalho de não expansão, w_e, é qualquer tipo de trabalho que não seja devido à expansão contra uma pressão e inclui o trabalho elétrico e o trabalho mecânico (como o alongamento de uma mola ou o levantamento de um peso ladeira acima). Como

o trabalho de não expansão inclui o trabalho elétrico — o trabalho de empurrar elétrons em um circuito elétrico —, ele é a base da geração química de energia elétrica: voltaremos a esse assunto no Capítulo 13. O trabalho de não expansão inclui o trabalho de atividade muscular, o trabalho envolvido na ligação dos aminoácidos para formar as moléculas de proteínas e o trabalho de enviar sinais nervosos através dos neurônios. Assim, o conhecimento das variações na energia livre é fundamental para a compreensão da **bioenergética**, o desenvolvimento e a utilização da energia nas células vivas.

O desafio que temos agora é justificar esses comentários e obter uma relação *quantitativa* entre a energia livre e o trabalho de não expansão máximo que um sistema pode realizar.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para derivar a relação entre a energia livre e o trabalho de não expansão máximo que um sistema pode realizar em temperatura e pressão constantes, começamos com a Eq. 15 referente a uma mudança infinitesimal (representada por d) em G em temperatura constante:

$$dG = dH - TdS \quad \text{em temperatura constante}$$

Usamos, a seguir, a Eq. 9 do Capítulo 7 ($H = U + PV$) para expressar a variação infinitesimal de entalpia em pressão constante em termos da variação de energia interna:

$$dH = dU + PdV \quad \text{em pressão constante}$$

E substituímos esta expressão na primeira,

$$dG = dU + PdV - TdS \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Agora, usamos a Eq. 7 do Capítulo 7 para uma variação infinitesimal de energia interna ($dU = dw + dq$) para obter

$$dG = dw + dq + PdV - TdS \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Estamos interessados no trabalho máximo que um processo pode realizar, o que significa que o processo tem de ocorrer reversivelmente (reveja a Seção 7.3). Para uma mudança reversível,

$$dG = dw_{rev} + dq_{rev} + PdV - TdS \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Podemos usar a Eq. 1, $dS = dq_{rev}/T$, para substituir dq_{rev} por TdS e cancelar os dois termos TdS:

$$dG = dw_{rev} + TdS + PdV - TdS$$
$$= dw_{rev} + PdV \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

O subscrito "e" em w_e significa *extra*.

Neste ponto, reconhecemos que o sistema pode realizar trabalho de expansão e não expansão:

$$dw_{rev} = dw_{rev,e} + dw_{rev,expansão}$$

O trabalho de expansão reversível (obtido quando as pressões externa e interna são iguais) é dado pela versão infinitesimal da Eq. 3 do Capítulo 7 ($w_{expansão} = -P_{ex}\Delta V$, que se torna $dw_{expansão} = -P_{ex}d\Delta V$) e fazendo a pressão externa igual à pressão do gás no sistema em cada estágio de expansão:

$$dw_{rev,expansão} = -PdV$$

e, então,

$$dw_{rev} = dw_{rev,e} - PdV$$

Substituindo a última linha da expressão de dG ($dG = dw_{rev} + PdV$) por essa expressão, os termos PdV se cancelam e temos

$$dG = dw_{rev,e} \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Como $dw_{rev,e}$ é a quantidade *máxima* de trabalho de não expansão que o sistema pode realizar (porque foi atingido reversivelmente), obteremos

$$dG = dw_{e,max} \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Quando consideramos uma mudança mensurável, a equação que derivamos torna-se

$$\Delta G = w_{e,max} \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \qquad (21)^*$$

Essa importante relação nos diz que, se conhecemos a variação de energia livre de um processo que acontece em temperatura e pressão constantes, então sabemos quanto trabalho de não expansão ele pode realizar.

A Equação 21 é importante na prática porque estamos frequentemente interessados em outros tipos de trabalho além do aquecimento (veja a Tabela 7.1). Para a oxidação da glicose, por exemplo,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

a energia livre padrão de reação é −2 879 kJ. Portanto, em 1 bar, o trabalho máximo de não expansão que se pode obter de 1,000 mol de $C_6H_{12}O_6(s)$, isto é, 180,0 g de glicose, é 2 879 kJ. Como cerca de 17 kJ de trabalho precisam ser realizados para formar um mol de ligações peptídicas (uma ligação entre aminoácidos) em uma proteína, a oxidação de 180 g de glicose pode ser usada para formar cerca de (2 879 kJ)/(17 kJ) = 170 mols dessas ligações. Em outras palavras, a oxidação de uma molécula de glicose é necessária para formar cerca de 170 ligações peptídicas. Na prática, a biossíntese ocorre indiretamente, há perdas de energia, e somente 10 ligações peptídicas se formam. Uma proteína típica tem várias centenas de ligações peptídicas; então, muitas moléculas de glicose precisam ser sacrificadas para construir uma molécula de proteína.

A variação de energia livre de um processo é igual ao trabalho máximo de não expansão que o sistema pode realizar em temperatura e pressão constantes.

8.15 Efeito da temperatura

As entalpias dos reagentes e produtos são afetadas pelo aumento de temperatura, mas a *diferença* entre as variações de entalpia varia somente um pouco com a temperatura (lembre-se da Seção 7.21). O mesmo vale para a entropia. Como resultado, os valores de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variam muito com a temperatura. Entretanto, $\Delta G°$ depende da temperatura (lembre-se de T em $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$) e pode mudar de sinal quando a temperatura se altera. Temos de considerar quatro casos:

1. No caso de uma reação exotérmica ($\Delta H° < 0$) com uma entropia de reação negativa ($\Delta S° < 0$), $-T\Delta S°$ contribui como termo positivo para $\Delta G°$. Em uma reação deste tipo, $\Delta G°$ é negativo (e a formação de produtos é espontânea) em temperaturas baixas, porque $\Delta H°$ domina $-T\Delta S°$, mas pode tornar-se positivo (e a reação *inversa*, a decomposição dos produtos puros, ser espontânea) em temperaturas mais altas, em que $-T\Delta S°$ domina $\Delta H°$ (Fig. 8.28a).

Neste caso, o aumento de entropia da vizinhança faz com que a reação prossiga, mas ela se opõe à diminuição de entropia do sistema.

2. No caso de uma reação endotérmica ($\Delta H° > 0$) com uma entropia de reação positiva ($\Delta S° > 0$), o inverso é verdadeiro (Fig. 8.28b). Neste caso, $\Delta G°$ é positivo em temperaturas baixas, mas pode tornar-se negativo quando a temperatura cresce e $T\Delta S°$ supera

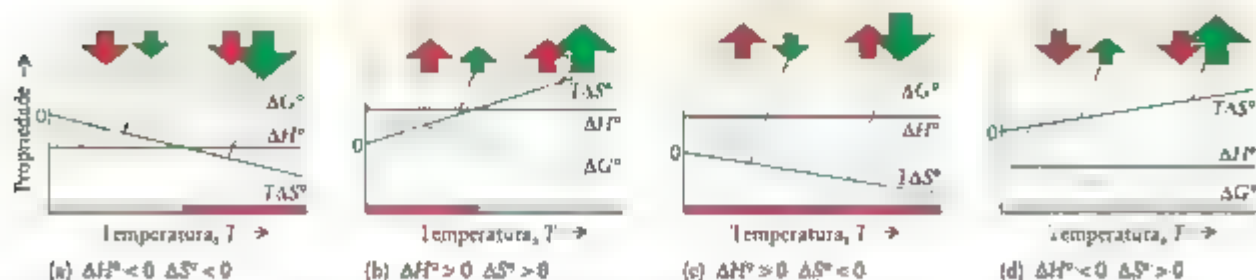



FIGURA 8.28 Efeito do aumento da temperatura sobre a espontaneidade de uma reação (em condições padrão). Em cada caso, "espontâneo" significa $\Delta G° < 0$ e "não espontâneo", $\Delta G° > 0$. (a) Uma reação exotérmica espontânea com entropia de reação negativa pode tornar-se não espontânea na temperatura marcada pela linha pontilhada. (b) Uma reação endotérmica não espontânea com entropia de reação positiva pode tornar-se espontânea na temperatura marcada pela linha pontilhada. (c) Uma reação endotérmica não espontânea com entropia de reação negativa permanece não espontânea. (d) Uma reação exotérmica espontânea com entropia de reação positiva permanece espontânea.

$\Delta H°$. A formação de produtos a partir dos reagentes puros torna-se espontânea quando a temperatura é suficientemente alta.

Aqui, o aumento de entropia do sistema se opõe à diminuição de entropia da vizinhança, efeito que é reduzido pelo aumento de temperatura.

3 Para uma reação endotérmica ($\Delta H° > 0$) com uma entropia de reação negativa ($\Delta S° < 0$), $\Delta G° > 0$, em todas as temperaturas e a reação não é espontânea qualquer que seja a temperatura (Fig. 8.28c).

Neste caso, as entropias do sistema *e* da vizinhança diminuem em todas as temperaturas.

4 Para uma reação exotérmica ($\Delta H° < 0$) com uma entropia de reação positiva ($\Delta S° > 0$), $\Delta G° < 0$ e a formação de produtos a partir dos reagentes puros é espontânea em qualquer temperatura (Fig. 8.28d).

Neste caso, as entropias do sistema e da vizinhança aumentam em todas as temperaturas.

EXEMPLO 8.16

Cálculo da temperatura na qual uma reação endotérmica torna-se espontânea

Estime a temperatura em que é termodinamicamente possível para o carbono reduzir óxido de ferro(III) até ferro, em condições padrão, pela reação endotérmica

$$2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(s) \longrightarrow 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

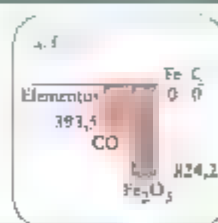
Antecipe Como um gás é produzido, $\Delta S° > 0$; porque $\Delta H° > 0$ também, podemos esperar que a reação seja espontânea em temperaturas elevadas.

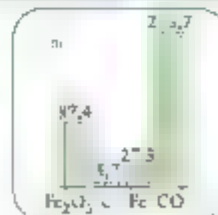
PLANEJE Em temperaturas baixas, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \approx \Delta H°$ e é positivo (sabemos que a reação é endotérmica). Se a temperatura aumenta, chegará a um ponto em que $T = \Delta H°/\Delta S°$ acima do qual $\Delta G°$ é negativo. Esta é a temperatura que procuramos. Use dados do Apêndice 2A.

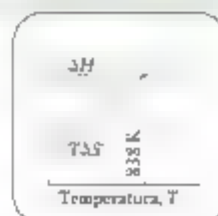
O que devemos levar em conta? Que $\Delta H°$ e $T\Delta S°$ são aproximadamente constantes na faixa de temperaturas considerada.

RESOLVA

Da Eq. 20 do Capítulo 7,

$$\Delta H° = (3\ \text{mol}) \times \Delta H_f°(CO_2, g) - (2\ \text{mol}) \times \Delta H_f°(Fe_2O_3, s)$$
$$= 3(-393,5) - 2(-824,2)\ \text{kJ}$$
$$= +467,9\ \text{kJ}$$

Da Eq. 8 deste capítulo,

$$\Delta S° = \{(4\ \text{mol}) \times S_m°(Fe, s) + (3\ \text{mol}) \times S_m°(CO_2, g)\}$$
$$- \{(2\ \text{mol}) \times S_m°(Fe_2O_3, s) + (3\ \text{mol}) \times S_m°(C, s)\}$$
$$= \{4(27,3) + 3(213,7)\} - \{2(87,4) + 3(5,7)\}\ \text{J·K}^{-1}$$
$$= +558,4\ \text{J·K}^{-1}$$

De $T = \Delta H°/\Delta S°$

$$T = \frac{4,679 \times 10^5\ \text{J}}{558,4\ \text{J·K}^{-1}} = 838\ \text{K}$$

Avalie Como esperado, como a reação é endotérmica a temperatura mínima em que a redução ocorre, em 1 bar, é alta, cerca de 565°C.

Teste 8.23A Qual é a temperatura mínima em que a magnetita, Fe_3O_4, pode ser reduzida até ferro usando carbono (para produzir CO_2)?

[*Resposta*: 943 K]

Teste 8.23B Estime a temperatura em que o carbonato de magnésio pode se decompor em óxido de magnésio e dióxido de carbono.

A energia livre cresce com a temperatura em reações em que $\Delta S°$ é negativo e decresce com a temperatura em reações em que $\Delta S°$ é positivo.

2 Adenosina-trifosfato, ATP

8.16 Impacto na biologia: Variações de energia livre de Gibbs em sistemas biológicos

Muitas reações biológicas, como a construção de uma proteína ou uma molécula de DNA, são acompanhadas pela diminuição de entropia do sistema e, portanto, devem ser forçadas por uma fonte externa de energia. Essa energia vem da luz do sol e dos alimentos que armazenaram energia solar (Fig. 8.29). Quando a comida é metabolizada, a reação exotérmica resultante gera muita entropia e se a reação é acoplada com uma reação bioquímica que não é espontânea, a variação de entropia *total* pode ser positiva e o processo *total*, espontâneo. Em outras palavras, *uma reação que produz muita entropia pode empurrar uma reação endotérmica para adiante*. Em termos de energia livre de Gibbs, um processo bioquímico pode ser levado para energias livres de Gibbs crescentes por outra reação que leva a energias livres decrescentes. Permanecer vivo é muito parecido com o efeito de um peso menor amarrado a um peso maior por uma corda que passa por uma roldana (Fig. 8.30). O peso menor não poderia subir sozinho. Entretanto, como ele está ligado ao peso maior que cai do outro lado da roldana, ele pode subir.

3 Adenosina-difosfato, ADP

A hidrólise de adenosina-trifosfato, ATP (2), até adenosina-difosfato, ADP (3), é a reação mais frequentemente usada pelos organismos biológicos para se acoplar e forçar reações não espontâneas. Essa hidrólise é a reação metabólica principal, com a qual a energia livre é armazenada e usada nos sistemas vivos. O valor de $\Delta G°$ da hidrólise de 1 mol de ATP é cerca de -30 kJ. Para levar ADP de volta até ATP, processo que envolve uma variação de energia livre de $+30$ kJ, uma molécula de ADP e um grupo fosfato precisam se ligar, e isso é feito pelo acoplamento com outra reação em que a energia livre é mais negativa do que -30 kJ. Essa é uma das razões por que temos de comer. Quando nossos alimentos contêm glicose, consumimos um combustível. Como todos os combustíveis, ela tem tendência

FIGURA 8.30 Um processo natural pode ser representado como a queda de um peso (à esquerda). Um peso que sobe espontaneamente pode ser encarado como um processo não usual até que se verifique que ele faz parte de um processo total natural (à direita). A queda natural do peso mais pesado provoca uma subida "não natural" do peso menor.

FIGURA 8.29 O processo da vida é alimentado pela energia do sol, diretamente ou pela energia acumulada nos alimentos.

espontânea de formar produtos de combustão. Se queimarmos a glicose em um recipiente aberto, o único trabalho realizado é o de empurrar a atmosfera, com liberação de muito calor. Entretanto, em nosso corpo, a "combustão" é uma versão altamente controlada e complexa da queima. Nessa reação controlada, o trabalho de não expansão que o processo pode realizar chega a 2 500 kJ por mol de moléculas de glicose, o suficiente para "recarregar" cerca de 80 mols de moléculas de ADP.

Quando os organismos vivos morrem, eles não mais ingerem a luz do sol de segunda mão armazenada nas moléculas de carboidratos, proteínas e gorduras. Então, a direção natural da mudança torna-se dominante e suas intrincadas moléculas começam a se decompor. Os organismos estão em constante batalha para gerar suficiente entropia em sua vizinhança para seguir construindo e mantendo seu interior complexo. Quando a batalha termina, eles deixam de gerar a entropia externa e seus corpos se decompoem.

As reações que não são espontâneas podem ocorrer se estiverem acopladas a outras reações espontâneas. Esse acoplamento é usado extensivamente nos sistemas biológicos.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular a variação de entropia de uma transferência reversível de calor (Exemplo 8.1).
- ❑ 2 Calcular a variação de entropia quando a temperatura de uma substância varia (Exemplo 8.2).
- ❑ 3 Determinar a variação de entropia da expansão ou compressão isotérmica de um gás ideal (Exemplos 8.3, 8.4 e 8.5).
- ❑ 4 Calcular a entropia padrão de uma mudança de fase (Exemplo 8.6).
- ❑ 5 Usar a fórmula de Boltzmann para calcular e interpretar a entropia de uma substância (Exemplos 8.7 e 8.8).
- ❑ 6 Predizer qual, de dois sistemas, tem a maior entropia, conhecidas as composições e condições (Teste 8.11).
- ❑ 7 Calcular a entropia padrão de reação a partir das entropias padrão molares (Exemplo 8.9).
- ❑ 8 Estimar a variação de entropia da vizinhança devido à transferência de calor, em pressão e temperatura constantes (Exemplo 8.10).
- ❑ 9 Calcular a variação de entropia total de um processo (Exemplos 8.11 e 8.12).
- ❑ 10 Usar a variação de energia livre de Gibbs para a espontaneidade de um processo em uma dada temperatura (Exemplo 8.13).
- ❑ 11 Calcular a energia livre de Gibbs padrão de formação a partir de dados de entalpia e entropia (Exemplo 8.14).
- ❑ 12 Calcular a energia livre padrão de reação a partir das energias livres padrão de formação (Exemplo 8.15).
- ❑ 13 Estimar o trabalho de não expansão máximo que pode ser realizado em um processo (Seção 8.14).
- ❑ 14 Predizer a temperatura mínima em que um processo endotérmico pode ocorrer espontaneamente (Exemplo 8.16).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com [C] *exigem cálculo avançado.*

Entropia

8.1 O corpo humano gera calor com a velocidade de cerca de 100. W ($1\ W = 1\ J{\cdot}s^{-1}$). (a) Em que velocidade o corpo gera entropia para a vizinhança que está em 20°C? (b) Quanto de entropia você gera por dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor se você estivesse em uma sala que está em 30.°C? Explique sua resposta.

8.2 Um aquecedor elétrico produz 2,3 kW ($1\ W = 1\ J{\cdot}s^{-1}$). (a) Em que velocidade ele gera entropia em uma sala que está em 24°C? (b) Quanto de entropia ele gera por dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor se a sala estivesse em 21°C? Explique sua resposta.

8.3 (a) Calcule a variação de entropia de um bloco de cobre, em 25°C, que absorve 65 J de energia de um aquecedor. (b) Se o bloco de cobre estiver em 100 °C e absorver 65 J de energia do aquecedor, qual será a variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

8.4 (a) Calcule a variação de entropia de 1,0 L de água, em 0.°C, quando ela absorve 470 J de energia de um aquecedor. (b) Se 1,0 L de água está em 99°C, qual é sua variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

8.5 Imagine que a capacidade calorífica de um gás ideal não depende da temperatura e calcule a variação de entropia associada ao aumento reversível de temperatura de 1,00 mol de um gás monoatômico ideal, de 37,6°C até 157,9°C, (a) em pressão constante e (b) em volume constante.

8.6 Imagine que a capacidade calorífica de um gás ideal não depende da temperatura e calcule a variação de entropia associada à redução reversível de temperatura de 2,92 mols de átomos de um gás ideal, de 107,35°C até −52,39°C, (a) em pressão constante e (b) em volume constante.

8.7 Calcule a variação de entropia associada com a expansão isotérmica reversível de 5,25 mols de átomos de um gás ideal, de 24,252 L até 34,058 L.

8.8 Calcule a variação de entropia associada à compressão isotérmica reversível de 4,80 mols de átomos de um gás ideal, de 12,86 L até 4,80 L.

8.9 Calcule a variação de entropia quando a pressão de 1,50 mol de Ne(g) diminui isotermicamente de 15,0 atm até 0,500 atm. Assuma comportamento ideal e 1 mol de $N_2(g)$.

8.10 Calcule a variação de entropia quando a pressão de 70,9 g de gás metano aumenta isotermicamente de 7,00 kPa até 350,0 kPa. Assuma comportamento ideal.

8.11 Durante o teste de um motor de combustão interna, 3,00 L de gás nitrogênio em 18,5°C foram comprimidos rapidamente (e irreversivelmente) até 0,500 L por um pistão. No processo, a temperatura do gás aumentou para 28,1°C. Assuma comportamento ideal. Qual é a variação de entropia do gás?

8.12 Calcule a variação de entropia quando a pressão de 3,44 g de gás hélio é reduzida de 125,0 kPa até 65,0 kPa e a temperatura cai de 335 K até 273 K. Assuma comportamento ideal.

8.13 Mostre que se dois blocos de cobre em temperaturas diferentes são colocados em contato, a direção da variação espontânea é a da equalização das temperaturas. Faça isso imaginando a transferência de 1 J de energia, na forma de calor, de um para o outro e verificando o sinal da variação de entropia. Suponha que as temperaturas dos blocos permanecem constantes.

8.14 Suponha que uma fonte quente em 300.°C libera 100. J de energia, que passa por uma turbina que converte parte dela em trabalho e libera o restante na forma de calor em um poço frio, em 20.°C. Qual é a quantidade máxima de calor que pode ser produzida por esse motor se ele deve, no total, operar espontaneamente? Qual é a eficiência do motor, com o trabalho realizado dividido pelo calor fornecido expresso em percentagem? Como a eficiência poderia ser aumentada?

8.15 O aquecedor de uma casa extrai calor no inverno do ar externo que está frio, o aquece e o libera no interior da casa. Para a transferência de uma dada quantidade de calor, (a) como as entropias do interior e do exterior da casa mudam (aumentam ou diminuem)? (b) Qual é a maior variação? Suponha que as temperaturas, interna e externa, não variam. Explique suas respostas.

8.16 Suponha que você fosse capaz de desenhar um motor sem um poço frio, de modo que a energia de um objeto quente pudesse ser transferida para a vizinhança inteiramente na forma de calor, sem troca de calor. (a) Qual seria a variação de entropia da vizinhança? (b) Poderia o motor funcionar espontaneamente? Explique sua resposta.

8.17 Use os dados da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia (a) do congelamento de 1,00 mol de $H_2O(l)$, em 0°C; (b) da vaporização de 50,0 g de etanol, C_2H_5OH, em 351,5 K.

8.18 Use os dados da Tabela 7.3 ou da Tabela 8.2 para calcular a variação de entropia (a) da vaporização de 2,40 mols de $H_2O(l)$ em 100 °C e 1 atm; (b) do congelamento de 4,50 g de etanol C_2H_5OH, em 158,7 K.

8.19 (a) Use os dados fornecidos no Apêndice 2A para estimar o ponto de ebulição do etanal, $CH_3CHO(l)$. (b) Consulte as fontes de referência disponíveis e encontre o ponto de ebulição verdadeiro do etanal. (c) Existe diferença entre esses valores? (d) Qual é a origem da diferença?

8.20 (a) Use os dados fornecidos no Apêndice 2A para estimar o ponto de ebulição de $Br_2(l)$. (b) Consulte as fontes de referência disponíveis e encontre o ponto de ebulição verdadeiro do bromo. (c) Existe diferença entre esses valores?

8.21 (a) Use a regra de Trouton para estimar o ponto de ebulição do dimetil-éter, CH_3OCH_3, sabendo que $\Delta H_{vap}° = 21{,}51\ kJ\ mol^{-1}$. (b) Use as fontes de referência disponíveis em sua biblioteca para encontrar o ponto de ebulição verdadeiro do dimetil-éter e compare esse valor com o obtido usando a regra de Trouton.

8.22 (a) Use a regra de Trouton para estimar o ponto de ebulição da metilamina, CH_3NH_2, sabendo que $\Delta H_{vap}° = 25{,}60\ kJ\cdot mol^{-1}$. (b) Use as fontes de referência disponíveis em sua biblioteca para encontrar o ponto de ebulição verdadeiro da metilamina e compare esse valor com o obtido usando a regra de Trouton.

8.23 A entropia de vaporização padrão do benzeno é aproximadamente $85\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. (a) Estime a entalpia padrão de vaporização do benzeno no ponto de ebulição normal, 80°C. (b) Qual é a variação de entropia padrão da vizinhança quando 10 g de benzeno, C_6H_6, vaporizam no ponto de ebulição normal?

8.24 A entropia de vaporização da acetona é aproximadamente $85\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. (a) Estime a entalpia de vaporização da acetona no ponto de ebulição normal, 56,2°C. (b) Qual é a variação de entropia da vizinhança quando 10. g de acetona, CH_3COCH_3, condensam no ponto de ebulição normal?

8.25 Qual dos monocristais você esperaria que tivesse a maior entropia molar, em $T = 0$, BF_3 ou COF_2? Justifique sua resposta.

8.26 Predija, na base das estruturas previstas para cada uma das seguintes moléculas, qual delas deveria ter entropia residual na forma de cristal, em $T = 0$: (a) CO_2; (b) NO; (c) N_2O; (d) Cl_2.

8.27 Se SO_2F_2 adotar um arranjo desordenado no cristal, qual é sua entropia molar residual?

8.28 Que entropia molar residual você esperaria para PH_2F se ele adotasse um arranjo desordenado no cristal?

8.29 Que substância, em cada par, tem a maior entropia molar, em 298 K: (a) HBr(g) ou HF(g); (b) $NH_3(g)$ ou Ne(g); (c) $I_2(s)$ ou $I_2(l)$; (d) 1,0 mol de Ar(g) em 1,00 atm ou 1,0 mol de Ar(g) em 2,00 atm?

8.30 Que substância, em cada par, tem a maior entropia molar? (A temperatura é 298 K, a menos que outra esteja especificada.) (a) $CH_4(g)$ ou $C_2H_6(g)$; (b) KCl(aq) ou KCl(s); (c) Ne(g) ou Kr(g); (d) $O_2(g)$, em 273K e 1,00 atm ou $O_2(g)$ em 450. K e 1,00 atm.

8.31 Liste as seguintes substâncias na ordem crescente de entropia molar em 298 K: $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $H_2O(s)$, C(s, diamante). Explique seu raciocínio.

8.32 Liste as seguintes substâncias em ordem crescente de entropia molar em 298 K: $CO_2(g)$, Ar(g), $H_2O(l)$, Ne(g). Explique seu raciocínio.

8.33 Que substância, em cada um dos seguintes pares, você esperaria que tivesse a maior entropia padrão molar em 298 K? Explique seu raciocínio. (a) Iodo ou bromo; (b) os dois líquidos, ciclo-pentano e 1-penteno (veja as estruturas); (c) eteno (também conhecido como etileno) ou uma massa equivalente de polietileno, uma substância formada pela polimerização do etileno.

ciclo-pentano, C_5H_{10} 1-Penteno, C_5H_{10}

8.34 Prediga qual dos hidrocarbonetos abaixo tem a entropia padrão molar mais alta em 25°C.

(a) Ciclo-butano, C_4H_8 (b) Ciclo-hexano, C_6H_{12}

8.35 Sem realizar cálculos, diga se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada um dos seguintes processos: (a) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$; (b) $Ca_3(PO_4)_2(s) \longrightarrow 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$; (c) $SO_2(g) + Br_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ HBr(aq)$.

8.36 Sem realizar cálculos, diga se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada um dos seguintes processos: (a) dissolução de sal de cozinha $NaCl(s) \longrightarrow NaCl(aq)$; (b) fotossíntese da glicose: $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$; (c) evaporação da água de roupas úmidas. Explique seu raciocínio.

8.37 O recipiente A está cheio com 1,0 mol de átomos de um gás ideal monoatômico. O recipiente B tem 1,0 mol de átomos ligados como moléculas diatômicas que não são vibracionalmente ativas. O recipiente C tem 1,0 mol de átomos ligados como moléculas diatômicas vibracionalmente ativas. Todos os recipientes estão, inicialmente, na temperatura T_i e a temperatura aumenta até T_f. Coloque os recipientes na ordem crescente de variação de entropia. Explique seu raciocínio.

8.38 Um vaso fechado de volume 2,5 L contém uma mistura de neônio e flúor. A pressão total é 3,32 atm em 0,0°C. Quando a temperatura da mistura aumenta até 15°C, a entropia da mistura aumenta 0,345 J·K^{-1}. Qual é a quantidade (em mols) de cada substância (Ne e F_2) na mistura?

8.39 Use dados da Tabela 8.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia padrão de cada uma das seguintes reações em 25°C. Para cada reação, interprete o sinal e a magnitude da entropia de reação. (a) Formação de 1,00 mol de $H_2O(l)$ a partir dos elementos no estado mais estável em 298 K. (b) Oxidação de 1,00 mol de CO(g) a dióxido de carbono. (c) Decomposição de 1,00 mol de calcita, $CaCO_3(s)$, a gás dióxido de carbono e óxido de cálcio sólido. (d) Decomposição de clorato de potássio: $4\ KClO_3(s) \longrightarrow 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$

8.40 Use dados da Tabela 8.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia padrão de cada uma das seguintes reações em 25°C. Para cada reação, interprete o sinal e a magnitude da entropia de reação. (a) Síntese do dissulfeto de carbono a partir do gás natural (metano): $CH_4(g) + 4\ S(s, \text{rômbico}) \longrightarrow CS_2(l) + 2\ H_2S(g)$. (b) Produção de acetileno a partir de carbeto de cálcio e água. $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$. (c) Oxidação da amônia, que é a primeira etapa da produção comercial do óxido nítrico: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$. (d) Síntese industrial da ureia, um fertilizante comum: $CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$

8.41 A dependência da capacidade calorífica de uma substância com a temperatura é normalmente escrita na forma $C_{P,m} = a + bT + c/T^2$, em que a, b e c são constantes. Obtenha uma expressão para a variação de entropia quando a substância é aquecida de T_1 a T_2. Calcule a variação para o caso da grafita, para a qual a = 16,86 J·K^{-1}·mol^{-1}, b = 4,77 mJ·K^{-2}·mol^{-1} e c = 8,54 × 10^5 J·K·mol^{-1}, aquecida de 298 K até 400. K. Qual é o erro percentual quando se considera que a capacidade calorífica é constante e igual a seu valor médio nessa faixa?

8.42 Em temperaturas baixas, as capacidades caloríficas são proporcionais a T^3. Mostre que, perto de $T = 0$, a entropia de uma substância é igual a um terço da capacidade calorífica, na mesma temperatura.

8.43 Calcule a entropia de vaporização da água, em 85°C, sabendo que sua entropia de vaporização em 100°C é 109,0 J·K^{-1}·mol^{-1} e que as capacidades caloríficas molares, em pressão constante, da água líquida e do vapor de água são 75,3 J·K^{-1}·mol^{-1} e 33,6 J·K^{-1}·mol^{-1}, respectivamente, nessa faixa.

8.44 Três amostras líquidas, de massas conhecidas, são aquecidas até o ponto de ebulição com um aquecedor de 500. W. Após alcançar o ponto de ebulição, o aquecimento continuou por 4,0 min e parte de cada amostra vaporizou. Após 4,0 min, as amostras foram resfriadas e as massas remanescentes dos líquidos determinadas. O processo foi realizado em pressão constante. Use os dados abaixo para (a) calcular ΔS_{vap} e ΔH_{vap} de cada amostra. Imagine que todo o calor do aquecedor passa para a amostra. (b) O que os valores de ΔS_{vap} sugerem sobre o grau relativo de ordem dos líquidos?

Líquido	Temperatura de ebulição (°C)	Massa inicial (g)	Massa final (g)
C_2H_5OH	78,3	400,15	271,15
C_4H_{10}	0,0	398,05	74,95
CH_3OH	64,5	395,15	294,25

Variações globais de entropia

8.45 Suponha que 50,0 g de $H_2O(l)$ em 20,0°C são misturados com 65,0 g de $H_2O(l)$ em 50,0°C, sob pressão atmosférica constante, em um recipiente termicamente isolado. Calcule ΔS e ΔS_{tot} desse processo.

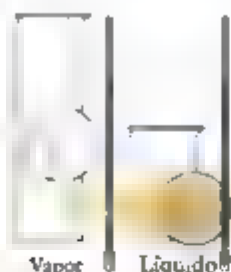
8.46 Suponha que 150,0 g de etanol em 22°C são misturados com 200,0 g de etanol em 56,0°C, sob pressão atmosférica constante, em um recipiente termicamente isolado. Calcule ΔS e ΔS_{tot} desse processo.

8.47 Use as informações da Tabela 7.3 para calcular a variação de entropia da vizinhança e do sistema (a) na vaporização de 1,00 mol de $CH_4(l)$ no ponto normal de ebulição; (b) na fusão de 1,00 mol de $C_2H_5OH(s)$ no ponto normal de fusão; (c) no congelamento de 1,00 mol de $C_2H_5OH(l)$ no ponto normal de congelamento.

8.48 Use as informações da Tabela 7.3 para calcular a variação de entropia da vizinhança e do sistema (a) na fusão de 1,00 mol de $NH_3(s)$ no ponto normal de fusão; (b) no congelamento de 1,00 mol de $CH_3OH(l)$ no ponto normal de congelamento; (c) na vaporização de 1,00 mol de $H_2O(l)$ no ponto normal de ebulição.

8.49 Uma amostra de um gás ideal, inicialmente em 323 K, ocupa 1,67 L, em 4,95 atm. O gás se expande até 7,33 L, seguindo dois caminhos diferentes: (a) expansão isotérmica reversível e (b) expansão livre isotérmica irreversível. Calcule ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{viz} de cada caminho.

8.50 Uma amostra de um gás ideal, inicialmente em 412 K, ocupa 12,62 L, em 0,6789 atm. O gás se expande até 19,44 L, segundo dois caminhos diferentes: (a) expansão isotérmica reversível e (b) expansão livre isotérmica irreversível. Calcule ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{viz} de cada caminho.

8.51 As figuras a seguir mostram uma visualização molecular de um sistema que sofre uma mudança espontânea. Explique a espontaneidade do processo em termos das variações de entropia do sistema e da vizinhança. Os termômetros mostram a temperatura do sistema.

8.52 As figuras abaixo mostram uma visualização molecular de um sistema que sofre uma mudança espontânea. Use as figuras para determinar se a entropia aumenta ou diminui durante o processo. Explique a espontaneidade do processo em termos das variações de entropia do sistema e da vizinhança. Os termômetros mostram a temperatura do sistema.

Energia livre de Gibbs

8.53 Por que existem tantas reações exotérmicas espontâneas?

8.54 Explique como uma reação endotérmica pode ser espontânea.

8.55 Calcule a entalpia padrão de reação, a variação de entropia e a variação de energia livre de Gibbs de cada uma das reações abaixo, usando o Apêndice 2A. Confirme, em cada caso, se o valor obtido a partir das energias livres de Gibbs de formação são iguais aos obtidos, em 298 K, usando a relação $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$:

(a) a oxidação de magnetita a hematita:
$2\ Fe_3O_4(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 3\ Fe_2O_3(s)$

(b) a dissolução de CaF_2 em água: $CaF_2(s) \longrightarrow Ca$[illegible]

(c) a dimerização de NO_2: $2\ NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$

8.56 Calcule a entalpia padrão de reação, a variação de entropia e a variação de energia livre de Gibbs de cada uma das reações abaixo, usando dados do Apêndice 2A. Confirme, em cada caso, se o valor obtido a partir das energias livres de Gibbs de formação iguais aos obtidos, em 298 K, usando a relação $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$:

(a) a hidratação do sulfato de cobre:
$CuSO_4(s) + 5\ H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4{\cdot}5H_2O(s)$

(b) a reação de $H_2SO_4(l)$, um agente desidratante eficiente, com água para formar ácido sulfúrico diluído: $H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$

(c) a reação de óxido de cálcio com água para formar hidróxido de cálcio: $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$

(d) Qual dos reagentes precedentes você esperaria que fosse mais eficiente na remoção de água de uma substância?

8.57 Escreva uma equação química balanceada para a reação de formação de (a) $NH_3(g)$; (b) $H_2O(g)$; (c) $CO(g)$; (d) $NO_2(g)$. Para cada reação, determine $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a partir dos dados do Apêndice 2A.

8.58 Escreva uma equação química balanceada para a reação de formação de (a) $HCl(g)$; (b) $C_6H_6(l)$; (c) $CuSO_4{\cdot}5H_2O(s)$; (d) $CaCO_3$(s, calcita). Para cada reação, determine $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a partir dos dados do Apêndice 2A.

8.59 Use as energias livres de Gibbs padrão de formação do Apêndice 2A para calcular o $\Delta G°$ de cada uma das seguintes reações em 25°C. Comente sobre a espontaneidade de cada reação, em condições padrão em 25°C.

(a) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$

(b) $CaCO_3$(s, calcita) $\longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

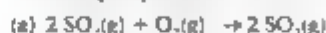
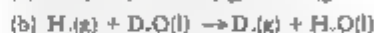
(c) $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$

8.60 Use as energias livres de Gibbs padrão de formação do Apêndice 2A para calcular o $\Delta G°$ de cada uma das seguintes reações em 25°C. Comente sobre a espontaneidade de cada reação, em condições padrão em 25°C.

(a) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

(b) $H_2(g) + D_2O(l) \longrightarrow D_2(g) + H_2O(l)$

(c) $N_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + N_2O(g)$

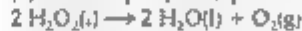
(d) $2\ CH_3OH(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$

8.61 Determine quais dos seguintes compostos são estáveis em relação à decomposição em seus elementos, em condições padrão em 25°C (veja o Apêndice 2A): (a) $PCl_5(g)$; (b) $HCN(g)$; (c) $NO(g)$; (d) $SO_2(g)$.

8.62 Determine quais dos seguintes compostos são estáveis em relação à decomposição em seus elementos, em condições padrão em 25°C (veja o Apêndice 2A): (a) $C_3H_6(g)$, ciclo-propano; (b) $CaO(s)$; (c) $N_2O(g)$; (d) $HN_3(g)$.

8.63 Quais dos seguintes compostos tornam-se menos estáveis em relação aos elementos quando a temperatura aumenta: (a) $PCl_5(g)$; (b) $HCN(g)$; (c) $NO(g)$; (d) $SO_2(g)$?

8.64 Quais dos seguintes compostos tornam-se menos estáveis em relação aos elementos quando a temperatura aumenta: (a) $C_3H_6(g)$, ciclo-propano; (b) $CaO(s)$; (c) $N_2O(g)$; (d) $HN_3(g)$?

8.65 Calcule a entropia padrão de reação, a entalpia e a energia livre de Gibbs de cada uma das seguintes reações. Use os dados encontrados no Apêndice 2A:

(a) a decomposição do peróxido de hidrogênio:
$2\ H_2O_2(l) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$

(b) a preparação de ácido fluorídrico a partir de flúor e água:
$2\ F_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ HF(aq) + O_2(g)$

8.66 Calcule a entropia padrão de reação, a entalpia e a energia livre de Gibbs de cada uma das seguintes reações. Use os dados encontrados no Apêndice 2A:

(a) a produção de "gás de síntese", um combustível industrial de baixa qualidade: $CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$

(b) a decomposição térmica do nitrato de amônia:
$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$

8.67 Suponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são independentes da temperatura e use os dados disponíveis no Apêndice 2A para calcular $\Delta G°$, para cada uma das seguintes reações, em 80.°C. Em que intervalo de temperatura cada reação se tornará espontânea, em condições padrão?

(a) $B_2O_3(s) + 6\,HF(g) \longrightarrow 2\,BF_3(g) + 3\,H_2O(l)$

(b) $CaC_2(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + C_2H_2(g)$

(c) C(s, grafita) $\longrightarrow$ C(s, diamante)

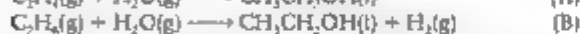
8.68 Suponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são independentes da temperatura e use os dados disponíveis no Apêndice 2A para calcular $\Delta G°$, para cada uma das seguintes reações, em 250.°C. Em que intervalo de temperatura cada reação se tornará espontânea, em condições padrão?

(a) $HCN(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3NH_2(g)$

(b) $2\,Cu^{+}(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$

(c) $CaCl_2(s) + 2\,HF(g) \longrightarrow CaF_2(s) + 2\,HCl(g)$

8.69 Um cientista propôs as duas reações seguintes para produzir etanol, um combustível líquido:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(l) \quad (A)$$
$$C_2H_6(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(l) + H_2(g) \quad (B)$$

A reação B será preferida se for espontânea, porque $C_2H_6(g)$ é um insumo mais barato do que $C_2H_4(g)$. Suponha condições de estado padrão e determine se as reações são termodinamicamente espontâneas.

8.70 Os combustíveis de foguetes seriam inúteis se sua oxidação não fosse espontânea. Embora os foguetes operem em condições muito diferentes das condições padrão, uma estimativa inicial do potencial de um combustível de foguete pode determinar se sua oxidação nas temperaturas elevadas que um foguete atinge é espontânea. Um químico que explorava combustíveis para uso potencial no espaço imaginou usar cloreto de alumínio vaporizado em uma reação para a qual a equação resumida é

$$AlCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) + ClO(g)$$

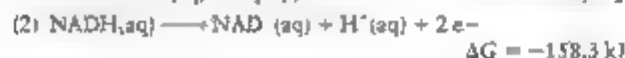
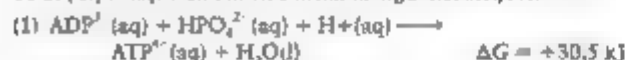
Balanceie a equação. Use, em seguida, os dados abaixo (que são para 2000 K) para decidir se o combustível é promissor e merece mais estudo: $\Delta G_f°(AlCl_3, g) = -467\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_f°(Al_2O_3, s) = -1034\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_f°(ClO, g) = +75\ kJ\cdot mol^{-1}$.

Impacto na biologia

8.71 Reações acopladas são utilizadas por organismos para fazer funcionar processos bioquímicos importantes. As reações químicas podem ser acopladas para formar uma rede de reações. A energia livre de Gibbs total da rede é a soma das energias livres de Gibbs de cada reação da rede. Assim, por exemplo, ATP é a molécula que armazena e libera energia para disparar reações químicas vitais que não são espontâneas em nosso organismo. A geração de ATP a partir de ADP, porém, não é espontânea e deve estar acoplada a uma reação espontânea. Este processo é chamado de *fosforilação oxidativa* e inclui as seguintes reações:

(1) $ADP^{3-}(aq) + HPO_4^{2-}(aq) + H^{+}(aq) \longrightarrow ATP^{4-}(aq) + H_2O(l)$ $\quad \Delta G = +30{,}5\ kJ$

(2) $NADH(aq) \longrightarrow NAD^{+}(aq) + H^{+}(aq) + 2\,e^{-}$ $\quad \Delta G = -158{,}3\ kJ$

(3) $\frac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^{+}(aq) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta G = -61{,}9\ kJ$

(As energias livres de Gibbs são para pH = 7, porém as demais condições são padrão.) Que quantidade (em mols) de ATP seria formada se toda a energia livre de Gibbs liberada na oxidação de 3,00 mols de NADH fosse usada para gerar ATP?

8.72 Na hidrólise de fosfato de acetila nas condições que prevalecem no organismo, $\Delta G = -41\ kJ\cdot mol^{-1}$. Se a fosforilação do ácido acético (o inverso da hidrólise do fosfato de acetila) for acoplada à hidrólise do ATP em pH = 7, qual é a quantidade mínima de moléculas de ATP (em mols) que teria de ser hidrolisada para formar 1,0 mol de moléculas de fosfato de acetila pela fosforilação do ácido acético? (Veja o Exercício 8.71 para mais detalhes.)

Exercícios integrados

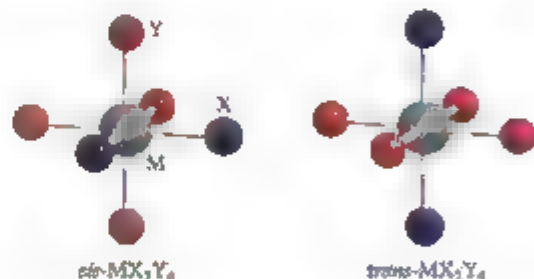
8.73 (a) Para qual das seguintes substâncias você esperaria a maior entropia molar na fase líquida: benzeno, metanol (CH_3OH) ou 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$)? (b) Sua resposta seria diferente se essas substâncias estivessem na fase gás?

8.74 (a) Antes de verificar os números, para qual das seguintes substâncias você esperaria a maior entropia padrão molar, $CH_3COOH(l)$ ou $CH_3COOH(aq)$? (b) Tendo feito a predição, examine os dados no Apêndice 2A e explique seus resultados.

8.75 Em que condições, se houver, o sinal de cada uma das seguintes quantidades é um critério para assegurar a espontaneidade de uma reação? (a) $\Delta G°$; (b) $\Delta H°$; (c) $\Delta S°$; (d) ΔS_{tot}.

8.76 O ponto de ebulição normal do metanol é menor do que o previsto pela regra de Trouton. Dê uma interpretação molecular para esta observação.

8.77 Imaginando a desordem estatística, você esperaria que um cristal da molécula octaédrica *cis*-MX_2Y_4 tivesse entropia residual igual, maior ou menor do que o isômero trans? Explique sua conclusão.

cis-MX_2Y_4 *trans*-MX_2Y_4

8.78 Existem três benzenos substituídos diferentes com a fórmula $C_6H_4F_2$. (a) Desenhe as estruturas dos três compostos. (b) Suponha que os anéis de benzeno têm empacotamento semelhante nas três redes cristalinas. Se as posições dos átomos H e F estão estatisticamente desordenadas no estado sólido, que isômero terá a *menor* entropia molar residual?

8.79 Suponha que você criou dois pequenos sistemas contendo três átomos cada e que cada átomo pode aceitar energia em quanta da mesma magnitude. (a) Quantos arranjos diferentes existem de dois quanta de energia distribuídos pelos três átomos em um desses sistemas? (b) Você agora junta os dois sistemas. Quantos arranjos diferentes existem se os dois quanta de energia estão distribuídos pelos seis átomos? (c) Em que direção os quanta de energia fluem a partir do arranjo inicial?

8.80 Suponha que você criou dois pequenos sistemas contendo quatro átomos cada e que cada átomo pode aceitar energia em quanta da mesma magnitude. (a) Quantos arranjos diferentes

existem de dois quanta de energia distribuídos pelos quatro átomos em um desses sistemas? (b) Você agora junta os dois sistemas. Quantos arranjos diferentes existem se os dois quanta de energia forem distribuídos pelos oito átomos? (c) Que estado está mais desordenado, o da parte (a) ou o da parte (b)?

8.81 As entalpias de fusão e os pontos de fusão dos seguintes elementos são: Pb, 5,10 kJ·mol^{-1}, 327°C; Hg, 2,29 kJ·mol^{-1}, −39°C; Na, 2,64 kJ·mol^{-1}, 98°C. Levando em conta esses dados, determine se uma relação semelhante à regra de Trouton para a entropia de fusão de elementos metálicos pode ser obtida.

8.82 Determine se o dióxido de titânio pode ser reduzido pelo carbono em 1000. K nas seguintes reações:

(a) $TiO_2(s) + 2\,C(s) \longrightarrow Ti(s) + 2\,CO(g)$

(b) $TiO_2(s) + C(s) \longrightarrow Ti(s) + CO_2(g)$

sabendo que, em 1000. K, $\Delta G_f°(CO, g) = -200.$ kJ·mol^{-1}; $\Delta G_f°(CO_2, g) = -396$ kJ·mol^{-1}; e $\Delta G_f°(TiO_2, s) = -762$ kJ·mol^{-1}.

8.83 Qual é o óxido de ferro termodinamicamente mais estável no ar, $Fe_3O_4(s)$ ou $Fe_2O_3(s)$? Justifique sua escolha.

8.84 (a) Calcule o trabalho que deve ser realizado, em 298,15 K e 1,00 bar, contra a atmosfera, para a produção de $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$ na combustão de 8,50 mols de $C_6H_6(l)$. (b) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entalpia padrão da reação. (c) Calcule a variação de energia interna, $\Delta U°$, do sistema.

8.85 O hidrogênio queima em uma atmosfera de gás bromo para dar o gás brometo de hidrogênio. (a) Qual é a energia livre de Gibbs padrão da reação $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$ em 298 K? (b) Se 120. mL do gás H_2 em STP se combinam com uma quantidade estequiométrica de bromo e o brometo de hidrogênio resultante dissolve-se para formar 150. mL de uma solução em água, qual é a concentração molar do ácido bromídrico resultante?

8.86 O hidrogênio reage com o gás nitrogênio para formar amônia. (a) Qual é a energia livre de Gibbs padrão da reação $3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ em 298 K? (b) Se 50,1 L de gás H_2 em 1 bar e 298 K são adicionados a 15,6 L de N_2, também em 1 bar e 298 K, e a amônia resultante dissolve-se para formar 2,00 L de uma solução em água, (a) que quantidade de amônia pode se formar? (b) Qual é a concentração molar da solução de amônia em água?

8.87 O nitrato de potássio dissolve-se facilmente em água e sua entalpia de solução é +34,9 kJ·mol^{-1}. (a) A entalpia de solução favorece ou não o processo de dissolução? (b) A variação de entropia do sistema é positiva ou negativa, quando o sal dissolve? (c) A variação de entropia do sistema é, principalmente, o resultado de mudanças de desordem posicional ou de desordem térmica? (d) A variação de entropia da vizinhança é, principalmente, o resultado de mudanças de desordem posicional ou de desordem térmica? (e) O que é responsável pela dissolução de KNO_3?

8.88 Explique por que cada uma das seguintes declarações é falsa: (a) Reações cujas energias livres de Gibbs de reação são negativas ocorrem espontânea e rapidamente. (b) Todas as amostras de um elemento puro, independentemente de seu estado físico, têm energia livre de Gibbs de formação igual a zero. (c) Uma reação exotérmica que produz mais mols de gás do que consome tem energia livre de Gibbs padrão de reação positiva.

8.89 Um antisséptico comum usado para cortes e arranhões é uma solução de peróxido de hidrogênio a 3% em água. O oxigênio que borbulha da solução de peróxido de hidrogênio quando ele se decompõe em oxigênio e água ajuda a limpar a ferida. Dois possíveis métodos de síntese industrial do peróxido de hidrogênio são: (i) $H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{catalisador}} H_2O_2(l)$, que usa um metal como o paládio ou o composto orgânico quinona como catalisador e (ii) $2\,H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O_2(l)$. (a) Em 298 K e 1 atm, que método libera mais energia por mol de O_2? (b) Que método tem a energia livre de Gibbs padrão mais negativa? (c) Depois de ser usado em casa, ele pode facilmente ser regenerado a partir de oxigênio e água?

8.90 O ácido acético, $CH_3COOH(l)$, pode ser produzido a partir (a) da reação de metanol com monóxido de carbono; (b) da oxidação do etanol; (c) da reação do dióxido de carbono com metano. Escreva equações balanceadas para cada um desses processos. Faça uma análise termodinâmica das três possibilidades e decida qual você esperaria que fosse mais fácil realizar.

8.91 Alguns valores de $S_m°$, no Apêndice 2A, são números negativos. O que essas espécies têm em comum e por que a entropia deveria ser negativa?

8.92 De acordo com as teorias atuais da evolução biológica, os aminoácidos e os ácidos nucleicos foram produzidos a partir de reações de ocorrência aleatória, que envolviam compostos que, imagina-se, estavam presentes na atmosfera primitiva da Terra. Essas moléculas simples agruparam-se, posteriormente, em moléculas cada vez mais complexas, como DNA e RNA. Esse processo é consistente com a segunda lei da termodinâmica? Explique sua resposta.

8.93 (a) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a energia livre de Gibbs padrão da vaporização da água, em 25,0°C, 100,0°C e 150,0°C. (b) Qual deveria ser o valor em 100°C? (c) Por que existe essa discrepância?

8.94 Desenvolva o argumento de que, para qualquer líquido na pressão atmosférica (isto é, um líquido que ferve acima da temperatura normal quando a pressão externa é 1 atm), o valor numérico de ΔH_{vap}, em joules por mol, é maior do que o valor numérico de ΔS_{vap}, em joules por kelvin por mol. (Explique e justifique cada etapa e cada hipótese.)

8.95 A entropia molar dos spins dos elétrons em um campo magnético B é

[illegible]

em que $\Delta E = 2\mu_B B$ é a diferença de energia entre os dois estados de spin em um campo magnético, μ_B é o magneton de Bohr, igual a $9{,}274 \times 10^{-24}$ J T^{-1}. Faça um gráfico desta função contra a temperatura para os seguintes valores de B: 0,1 T, 1 T, 10 T e 100 T (Veja o Quadro 8.1. Note que a unidade de indução magnética, o tesla, T, em que 1 T = 1 kg·s^{-2}·A^{-1}, se cancela.)

8.96 As populações p dos estados de spin para cima e para baixo em um campo magnético B são dadas por

$$p_{\text{para baixo}} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \quad \text{e} \quad p_{\text{para cima}} = \frac{e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}}$$

em que $\Delta E = 2\mu_B B$ é a diferença de energia entre os dois estados de spin (veja o Exercício 8.95). Lance em gráfico estas duas populações em função da temperatura para $B = 1$ T (Veja o Quadro 8.1.)

8.97 Sem fazer nenhum cálculo, prediga que temperatura corresponde a populações iguais de estados de spin para cima e para baixo. (Veja o Exercício 8.96.)

8.98 Suponha que fosse possível conseguir que houvesse duas vezes mais elétrons com os spins para cima do que para baixo em um campo magnético. Sem fazer nenhum cálculo, prediga o sinal da temperatura na amostra. (Veja o Exercício 8.96.)

8.99 É útil entender os gráficos de funções termodinâmicas em termos do comportamento das moléculas. Analise o gráfico da dependência da energia livre de Gibbs padrão molar das três fases de uma substância com a temperatura, que está na Fig. 8.25. (a) Explique, em termos do comportamento das moléculas, por que a energia livre de Gibbs de cada fase diminui com a temperatura. (b) Explique, em termos do comportamento das moléculas, por que a energia livre de Gibbs da fase vapor diminui mais rapidamente com a temperatura do que as da fase líquido ou sólido.

8.100 Como as funções de estado dependem apenas do estado do sistema, quando um sistema sofre uma série de processos que o levam de volta ao estado original, fecha-se um ciclo termodinâmico e as funções de estado voltam a seu valor original. As funções que dependem de cada etapa, porém, podem ter se alterado. (a) Verifique que não há diferença na função de estado S, para o qual 1,00 mol de moléculas de um gás ideal em um cilindro de 3,00 L em 302 K passa pelas três etapas seguintes: (i) resfriamento em volume constante até 75,6 K, (ii) aquecimento em pressão constante até 302 K, (iii) compressão em temperatura constante até 3,00 L. Calcule ΔU e ΔS para o ciclo total. (b) Quais são os valores de q e w para o ciclo completo? (c) Quais são ΔS_{viz} e ΔS_{tot} para o ciclo? Se algum valor for diferente de zero, explique como isso pode acontecer se a entropia é uma função de estado. (d) O processo é espontâneo, não espontâneo ou está em equilíbrio?

8.101 Uma técnica usada para superar as condições termodinâmicas desfavoráveis de uma reação é "acoplar" a reação a um outro processo termodinamicamente favorável. Por exemplo, a desidrogenação do ciclo-hexano para formar o benzeno e o gás hidrogênio não é espontânea. Mostre que, quando outra molécula, como o eteno, está presente para atuar como aceitador de hidrogênio (isto é, o eteno reage com o hidrogênio produzido para formar etano), o processo pode tornar-se espontâneo.

8.102 Adenosina-trifosfato (ATP) é uma molécula extremamente importante em sistemas biológicos. Consulte fontes de referência para determinar como esta molécula é usada para transferir energia e facilitar processos não espontâneos necessários à vida.

8.103 Três alquenos isômeros têm fórmula C_4H_8 (veja a tabela seguinte). (a) Desenhe as estruturas de Lewis desses compostos. (b) Calcule $\Delta G°$, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ das reações de interconversão entre cada par de compostos. (c) Qual é o isômero mais estável? (d) Ordene os isômeros em ordem decrescente de $S_m°$.

Composto	$\Delta H_f°$(kJ·mol^{-1})	$\Delta G_f°$(kJ·mol^{-1})
2-metil-propeno	−16,90	+58,07
cis-2-buteno	−6,99	+65,86
trans-2-buteno	11,17	+62,9[illegible]

8.104 Quando o ônibus espacial retorna à atmosfera, sua temperatura sobe e ele pode aquecer o ar que o circunda até 1260°C. Nessa temperatura, algumas reações endotérmicas que não são espontâneas em condições padrão (cada uma em 1 bar) ocorrem. Estime as temperaturas em que as seguintes reações estratosféricas tornam-se espontâneas em condições padrão. Quais poderiam ocorrer na reentrada do ônibus espacial? (a) A formação de monóxido de nitrogênio a partir de nitrogênio e oxigênio. (b) A formação de ozônio a partir de oxigênio molecular. *Um aviso:* Como neste ponto temos de admitir que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ são constantes na faixa de temperatura de interesse e que as condições são padrão (mas veja a Seção 8.15), este cálculo dá uma aproximação crua das temperaturas em que essas reações são importantes na prática.

Ligações com a química

8.105 As bolsas de ar ("air bags") dos veículos protegem os passageiros com uma reação química que gera gás rapidamente. A reação tem de ser espontânea e explosivamente rápida. Uma reação comumente usada é a decomposição da azida de sódio, NaN_3, a gás nitrogênio e ao metal sódio.

(a) Escreva a equação química balanceada da reação usando o menor número possível de coeficientes inteiros.

(b) Prediga o sinal da variação de entropia desta reação sem fazer nenhum cálculo. Explique seu raciocínio.

(c) Determine o número de oxidação do nitrogênio no íon azida e no gás nitrogênio. O nitrogênio é oxidado ou reduzido na reação?

(d) Use os dados do Apêndice 2A e o fato de que, para a azida de sódio, $S_m° = 96,9$ J·K^{-1} para calcular $\Delta S°$ em 298 K para a decomposição da azida de sódio.

(e) Use seu resultado da parte (d) e o fato de que, para a azida de sódio, $\Delta H_f° = +21,7$ kJ·mol^{-1}, para calcular $\Delta H°$ e $\Delta G°$ em 298 K para a decomposição da azida de sódio.

(f) A reação é espontânea em 298 K e pressão constante de 1 bar?

(g) Pode a reação ficar não espontânea (na pressão constante de 1 bar) se a temperatura se alterar? Se for o caso, a temperatura deve subir ou descer?

9.2 Volatilidade e forças intermoleculares

Podemos esperar que a pressão de vapor seja alta quando as moléculas de um líquido são mantidas por forças intermoleculares fracas, e que a pressão de vapor seja baixa quando as forças intermoleculares são fortes. Por isso, espera-se que os líquidos formados por moléculas capazes de formar ligações hidrogênio (que são mais fortes do que outras interações intermoleculares) sejam menos voláteis do que outros de massa molecular comparável, porém incapazes de formar ligações hidrogênio. Pode-se ver claramente o efeito das ligações hidrogênio ao comparar dimetil-éter (1) e etanol (2), cujas fórmulas moleculares são iguais, C_2H_6O. Como esses compostos têm o mesmo número de elétrons, espera-se que eles tenham interações de London semelhantes e, portanto, pressões de vapor semelhantes. Porém, a molécula de etanol tem um grupo $-OH$ que pode formar ligações hidrogênio com outras moléculas de álcool. As moléculas do éter não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras, porque todos os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de carbono e a ligação C—H não é muito polar. Como resultado dessas diferenças, o etanol é um líquido na temperatura normal e o dimetil-éter é um gás.

Ponto para pensar: Por que o mercúrio tem pressão de vapor tão baixa na temperatura normal?

Animação 9.2

FIGURA 9.2 Quando um líquido e seu vapor estão em equilíbrio dinâmico dentro de um recipiente fechado, a velocidade com que as moléculas deixam o líquido é igual à velocidade com que elas retornam.

Teste 9.1A Qual você espera que tenha a pressão de vapor mais alta na temperatura normal, o tetrabromo-metano, CBr_4, ou o tetracloro-metano, CCl_4? Explique.

[***Resposta:*** CCl_4; forças de London mais fracas]

Teste 9.1B Qual você espera que tenha a pressão de vapor mais alta em 25°C, CH_3CHO ou $CH_3CH_2CH_3$?

A pressão de vapor de um líquido, em uma determinada temperatura, deve ser baixa e a entalpia de vaporização deve ser alta, se as forças que atuam entre suas moléculas são fortes.

1 Dimetil-éter

2 Etanol

9.3 Variação da pressão de vapor de acordo com a temperatura

A pressão de vapor de um líquido depende da facilidade que as moléculas do líquido encontram para escapar das forças que as mantêm juntas. Em temperaturas mais elevadas, mais energia está disponível para isso do que em temperaturas mais baixas; logo, a pressão de vapor de um líquido deve aumentar quando a temperatura aumenta. A Tabela 9.3 mostra a dependência da pressão de vapor da água com a temperatura, e a Figura 9.3 mostra como a pressão de vapor de alguns líquidos varia com a temperatura. Os dados do gráfico mostram a dependência da pressão de vapor com a intensidade das forças intermoleculares. Os compostos do gráfico que podem formar ligações hidrogênio (água e etanol) têm pressão de vapor inferior à do dietil-éter.

Podemos usar as relações termodinâmicas introduzidas no Capítulo 8 para encontrar uma expressão para a dependência da pressão de vapor com a temperatura e ligá-la ao papel das forças intermoleculares.

TABELA 9.3 Pressão de vapor da água

Temperatura (°C)	Pressão de vapor (Torr)
0	4,58
10	9,21
20	17,54
21	18,65
22	19,83
23	21,07
24	22,38
25	23,76
30	31,83
37*	47,08
40	55,34
60	149,44
80	355,26
100	760,00

*Temperatura do corpo.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para saber como a pressão de vapor muda com a temperatura, precisamos lembrar que, quando um líquido e seu vapor estão em equilíbrio, a variação de energia livre de Gibbs molar entre as duas fases é zero:

$$\Delta G_{vap} = G_m(g) - G_m(l) = 0$$

A energia livre de Gibbs molar de um líquido é quase independente da pressão, logo podemos substituir $G_m(l)$ pelo valor padrão (seu valor em 1 bar), $G_m°(l)$. Para derivar a dependência com a pressão de um gás, lembramos que $G = H - TS$, e logo

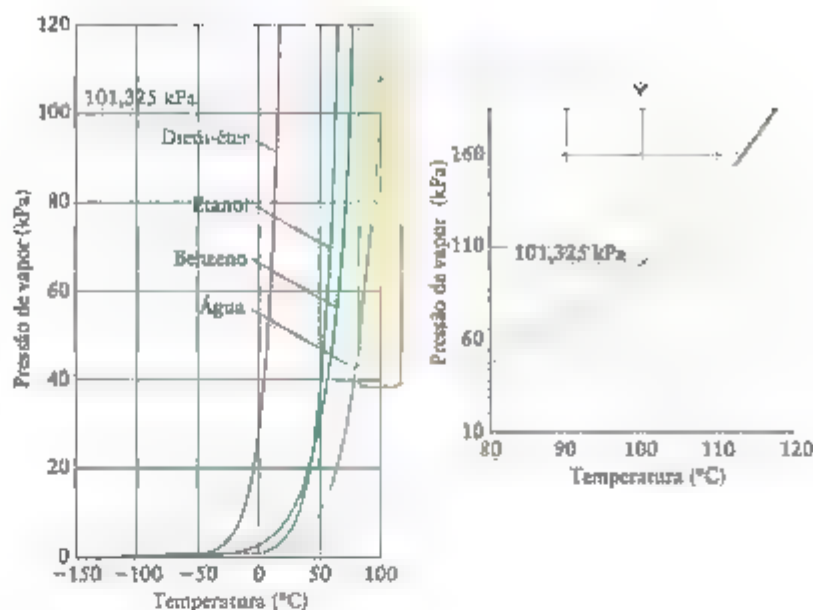
$$G_m(g, P) - G_m°(g) = H_m(g, P) - H_m°(g) - T\{S_m(g, P) - S_m°(g)\}$$

A entalpia de um gás ideal independe da pressão em temperatura constante, logo os dois primeiros termos da expressão à direita se cancelam. No Capítulo 8 derivamos a expressão (lembre-se da Eq. 3b do Capítulo 8)

$$S_m(g, P_2) - S_m(g, P_1) = R \ln (P_1/P_2)$$

Portanto, fazendo $P_1 = P$ e $P_2 = P°$,

$$-T\{S_m(g, P) - S_m°(g)\} = RT \ln (P/P°)$$

FIGURA 9.3 A pressão de vapor dos líquidos aumenta fortemente com a temperatura, como se pode ver no caso do dietil-éter (vermelho), etanol (azul), benzeno (verde) e água (laranja). O ponto de ebulição normal é a temperatura em que a pressão de vapor é 1 atm (101,325 kPa). Observe que a curva do etanol, que tem entalpia de vaporização maior do que o benzeno, aumenta mais rapidamente do que a do benzeno, como predito pela equação de Clausius-Clapeyron. O diagrama à direita mostra em detalhe a pressão de vapor da água próximo a seu ponto de ebulição normal.

Segue-se que, para um gás ideal,

$$G_m(g, P) = G_m^\circ(g) + RT \ln(P/P^\circ)$$

em que P é a pressão, P° é a pressão padrão (1 bar) e G_m° é a energia livre de Gibbs padrão molar do gás (seu valor em 1 bar). Essa dependência da pressão está ilustrada na Figura 9.4. Segue-se que, quando a pressão P é a pressão de vapor do líquido,

$$\begin{aligned}\Delta G_{vap} &= \{G_m^\circ(g) - RT \ln(P/P^\circ)\} - G_m^\circ(l) = \{G_m^\circ(g) - G_m^\circ(l)\} + RT \ln(P/P^\circ) \\ &= \Delta G_{vap}^\circ + RT \ln(P/P^\circ)\end{aligned}$$

ΔG_{vap}° é a energia livre de Gibbs padrão de vaporização, isto é, a variação de energia livre de Gibbs molar quando um líquido, em 1 bar, transforma-se em vapor, em 1 bar. No equilíbrio, $\Delta G_{vap} = 0$ e, então,

$$0 = \Delta G_{vap}^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$$

Segue-se que

$$\ln(P/P^\circ) = -\frac{\Delta G_{vap}^\circ}{RT}$$

Neste ponto, podemos usar $\Delta G_{vap}^\circ = \Delta H_{vap}^\circ - T\Delta S_{vap}^\circ$, em que ΔH_{vap}° e ΔS_{vap}° são a entalpia padrão e a entropia padrão de vaporização, respectivamente, e obter

$$\ln(P/P^\circ) = -\frac{\Delta H_{vap}^\circ - T\Delta S_{vap}^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}^\circ}{R}$$

FIGURA 9.4 Variação com a pressão da energia livre de Gibbs molar de um gás ideal. A energia livre tem o valor padrão quando a pressão do gás é 1 bar. O valor da energia livre de Gibbs tende a menos infinito quando a pressão tende a zero.

Nem a entalpia nem a entropia de vaporização variam muito com a temperatura. Assim, para uma determinada substância, ΔS_{vap}° e ΔH_{vap}° podem ser tratados, aproximadamente, como constantes. Em consequência, as pressões de vapor P_1 e P_2 em quaisquer duas temperaturas, T_1 e T_2, podem ser relacionadas, escrevendo-se esta equação para as duas temperaturas e subtraindo uma da outra. No processo, o termo da entropia cancela-se:

$$\begin{aligned}\ln(P_2/P^\circ) - \ln(P_1/P^\circ) &= \left(-\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S_{vap}^\circ}{R}\right) - \left(-\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S_{vap}^\circ}{R}\right) \\ &= \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\end{aligned}$$

Também podemos usar o fato de que $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$ para escrever o lado esquerdo desta expressão como $\ln(P_2/P_1)$.

Deduzimos a equação de Clausius-Clapeyron para a pressão de vapor de um líquido em duas temperaturas diferentes:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (3)*$$

O que esta equação nos diz? Quando $T_2 > T_1$, o termo entre parênteses é positivo, e como a entalpia de vaporização é positiva, $\ln(P_2/P_1)$ também é positivo e podemos concluir que P_2 é maior do que P_1. Em outras palavras, a equação nos diz que a pressão de vapor aumenta quando a temperatura aumenta. Como $\Delta H_{vap}°$ ocorre no numerador, o aumento é maior para substâncias com alta entalpia de vaporização (interações intermoleculares fortes).

EXEMPLO 9.1

Estimativa da pressão de vapor de um líquido conhecendo-se seu valor em outra temperatura

O tetracloro-metano, CCl_4, que agora sabemos ser cancerígeno, era usado como solvente para lavagem a seco. A entalpia de vaporização do CCl_4 é 33,05 kJ·mol^{-1} e sua pressão de vapor em 57,8°C é 405 Torr. Qual é a pressão de vapor do tetracloro-metano em 25°C?

Antecipe A pressão de vapor aumenta com a temperatura porque as moléculas têm mais energia para escapar de seus vizinhos, logo deveríamos esperar que a pressão de vapor em 25,0°C seja menor do que em 57,8°C. Portanto, devemos esperar uma pressão de vapor menor do que 405 Torr.

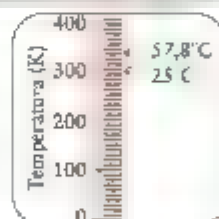
PLANEJE Substitua as temperaturas e a entalpia de vaporização na equação de Clausius-Clapeyron para encontrar a razão entre as pressões. Substitua, a seguir, a pressão de vapor conhecida para encontrar a pressão desejada. Ao usar a equação, converta a entalpia de vaporização em joules por mol e expresse todas as temperaturas em kelvins.

O que devemos levar em conta? Que $\Delta H_{vap}°$ é constante na faixa de temperaturas de interesse e que o vapor se comporta como um gás ideal (para que a equação de Clausius-Clapeyron possa ser aplicada).

RESOLVA Note que $\Delta H_{vap}° = 33,05$ kJ·mol^{-1} corresponde a $3,305 \times 10^4$ J·mol^{-1}.

Converta as temperaturas a kelvins.

$$T_1 = 57,8 + 273,15\ \text{K} = 331,0\ \text{K}$$

$$T_2 = 25,0 + 273,15\ \text{K} = 298,2\ \text{K}$$

De $\ln(P_2/P_1) = (\Delta H_{vap}°/R)(1/T_1 - 1/T_2)$,

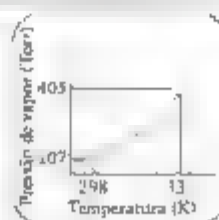
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{3,305 \times 10^4\ \text{J·mol}^{-1}}{8,3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}\left(\frac{1}{331,0\ \text{K}} - \frac{1}{298,2\ \text{K}}\right)$$

$$= \frac{3,305 \times 10^4}{8,3145}\left(\frac{1}{331,0} - \frac{1}{298,2}\right)$$

(O resultado da expressão é −1,33.)

Resolva para P_2 tomando a exponencial (e^x) de ambos os lados e usando $P_1 = 405$ Torr.

$$P_2 = P_1 e^{\frac{\Delta H_{vap}°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$P_2 = (405\ \text{Torr}) \times e^{-1,33} = 107\ \text{Torr}$$

Avalie Como esperado, a pressão de vapor em 25,0°C, 107 Torr, é menor do que em 57,8°C (405 Torr).

Uma nota em boa prática: As funções exponenciais são muito sensíveis a erros de arredondamento, portanto é importante efetuar todos os cálculos em uma etapa. Um erro comum é esquecer de expressar a entalpia de vaporização em joules (não em kilojoules) por mol. Acompanhar as unidades ajudará a evitar este erro.

Teste 9.2A A pressão de vapor da água em 25 °C é 23,76 Torr e sua entalpia padrão de vaporização naquela temperatura é 44,0 kJ·mol^{-1}. Estime a pressão de vapor da água em 35 °C.

[*Resposta:* 42 Torr]

Teste 9.2B A pressão de vapor do benzeno em 25 °C é 94,6 Torr e sua entalpia padrão de vaporização naquela temperatura é 30,8 kJ·mol^{-1}. Estime a pressão de vapor do benzeno em 35 °C.

A pressão de vapor de um líquido aumenta com o aumento da temperatura. A equação de Clausius-Clapeyron estabelece a dependência quantitativa da pressão de vapor de um líquido com a temperatura.

9.4 Ebulição

Vejamos o que acontece quando aquecemos um líquido em um recipiente aberto à atmosfera (água aquecida em uma chaleira, por exemplo). Quando a temperatura alcança o ponto em que a pressão de vapor é igual à pressão atmosférica (por exemplo, quando água é aquecida em 100 °C e a pressão externa é 1 atm), ocorre vaporização em *todo* o líquido, não só na superfície, e o líquido ferve. Nesta temperatura, o vapor formado pode afastar a atmosfera e criar espaço para si mesmo. Assim, bolhas de vapor formam-se no líquido e sobem rapidamente até a superfície. Como vimos na Seção 8.4, o **ponto de ebulição normal**, T_b, de um líquido é a temperatura na qual um líquido ferve quando a pressão atmosférica é 1 atm. Em outras palavras, o *ponto de ebulição normal é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é 1 atm.* Podemos achar o ponto de ebulição dos compostos, na Figura 9.3, traçando uma linha horizontal em P = 1 atm (101,325 kPa) e observando a temperatura na qual a linha intercepta as curvas.

Ponto para pensar: Será que um líquido pode ferver em um vaso selado?

A ebulição acontece em uma temperatura superior ao ponto de ebulição normal quando a pressão é maior do que 1 atm, como ocorre em uma panela de pressão. Uma temperatura mais alta é necessária para elevar a pressão de vapor do líquido até a pressão do interior da panela. A ebulição acontece em uma temperatura mais baixa quando a pressão é menor do que 1 atm, porque a pressão de vapor alcança a pressão externa em uma temperatura mais baixa. No alto do Monte Everest – onde a pressão é aproximadamente 240 Torr – a água ferve em 70 °C.

Quanto menor a pressão de vapor, maior o ponto de ebulição. Assim, um ponto de ebulição normal alto é um sinal da ação de forças intermoleculares fortes.

A ebulição acontece quando a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão atmosférica. Forças intermoleculares fortes levam, normalmente, a pontos de ebulição normais altos.

EXEMPLO 9.2

Estimativa do ponto de ebulição de um líquido

A pressão de vapor do etanol em 34,9 °C é 13,3 kPa. Use os dados da Tabela 7.3 para estimar o ponto de ebulição normal do etanol.

Antecipe Existe um número menor de ligações hidrogênio entre as moléculas de etanol do que entre as moléculas de H_2O, logo devemos esperar que o ponto de ebulição do etanol seja inferior ao da água ainda que sua massa molar seja maior.

PLANEJE Use a equação de Clausius-Clapeyron para achar a temperatura em que a pressão de vapor atinge 1 atm (101,325 kPa).

O que devemos levar em conta? Que ΔH_{vap} é constante na faixa de temperatura de interesse e que o vapor se comporta como um gás ideal (para que a equação de Clausius-Clapeyron possa ser aplicada).

RESOLVA Da Tabela 7.3, ΔH_{vap}° = 43,5 kJ·mol^{-1} (= 4,35 × 10^4 J·mol^{-1}).

Converta a temperatura em kelvins.

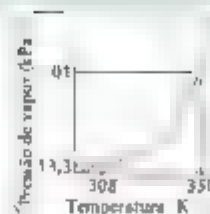
$$T_2 = 34,9 + 273,15 \text{ K} = 308,0 \text{ K}$$

Escreva o valor das pressões nas duas temperaturas.

$$P_1 = 101,325 \text{ kPa}, P_2 = 13,3 \text{ kPa}$$

Rearranje a equação de Clausius-Clapeyron para $1/T_1 = 1/T_2 + (R/\Delta H_{vap}°) \ln(P_2/P_1)$ e substitua os dados.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{308,0 \text{ K}} + \frac{8,3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}{4,35 \times 10^4 \text{ J·mol}^{-1}} \ln \frac{13,3 \text{ kPa}}{101,325 \text{ kPa}}$$

$$= \frac{1}{308,0 \text{ K}} + \frac{8,3145}{4,35 \times 10^4 \text{ K}} \ln \frac{13,3}{101,325} = \text{[illegible] K}^{-1}$$

Tome o recíproco do resultado para obter T_1.

$$T_1 = \text{[illegible] K}$$

Avalie O ponto de ebulição calculado corresponde a 77°C (inferior aos 100°C da água, como antecipado). O valor experimental é 78°C. O pequeno erro vem, provavelmente, do fato de que consideramos a entalpia de vaporização constante no intervalo de temperatura da questão e o comportamento do vapor como ideal.

Teste 9.3A A pressão de vapor da acetona, C_3H_6O, em 7,7°C é 13,3 kPa e a entalpia de vaporização é 29,1 kJ·mol^{-1}. Estime o ponto de ebulição normal da acetona.

[***Resposta:*** 62,3°C (experimental: 56,2°C)]

Teste 9.3B A pressão de vapor do metanol, CH_3OH, em 49,9°C é 400. Torr e a entalpia de vaporização é 35,3 kJ·mol^{-1}. Estime o ponto de ebulição normal do metanol.

9.5 Congelamento e fusão

Um líquido solidifica quando a energia das moléculas é tão baixa que elas são incapazes de mover-se em relação a suas vizinhas. No sólido, as moléculas vibram em torno de suas posições médias, mas raramente se movem de um ponto a outro. A **temperatura de congelamento**, a temperatura em que as fases sólido e líquido estão em equilíbrio dinâmico, varia ligeiramente quando a pressão é alterada. O **ponto de congelamento normal**, T_f, de um líquido é a temperatura na qual ele congela, em 1 atm. Na prática, um líquido, às vezes, só congela quando a temperatura está alguns graus abaixo do ponto de congelamento. Um líquido que sobrevive abaixo de seu ponto de congelamento é chamado de **super-resfriado**. Como vimos na Seção 8.4, a temperatura de fusão normal de um sólido é a temperatura em que ele funde em 1 atm. O ponto de fusão de um sólido é igual à temperatura de congelamento do líquido.

Para a maior parte das substâncias, a densidade da fase sólido é maior do que a da fase líquido, porque as moléculas têm empacotamento mais compacto na fase sólido. A pressão aplicada ajuda a manter as moléculas juntas; logo, uma temperatura mais alta deve ser alcançada antes que elas possam separar-se. Em consequência, a maior parte dos sólidos funde em temperaturas mais elevadas quando sob pressão. Entretanto, exceto a pressões extremamente altas, o efeito da pressão é normalmente muito pequeno. O ferro, por exemplo, funde em 1 800 K, em 1 atm, e o ponto de fusão é somente alguns graus mais alto quando a pressão é mil vezes maior. No centro da Terra, porém, a pressão é suficientemente alta para que o ferro seja sólido apesar das temperaturas elevadas. Por isso, acredita-se que o centro da Terra seja sólido.

A água é incomum, porque, em 0°C, a densidade do líquido é maior do que a do gelo. Sabemos isso por experiência: o gelo flutua na água. Portanto, o volume molar da água líquida no ponto de fusão é menor do que o do gelo. Esse comportamento anômalo é devido às ligações hidrogênio do gelo, que provocam uma estrutura muito aberta (Fig. 9.5; veja também a Seção 5.10). Quando o gelo derrete, muitas dessas ligações hidrogênio se rompem e isso permite que as moléculas de água se aproximem. Como resultado, o gelo

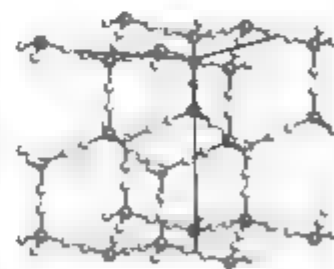



FIGURA 9.5 A estrutura do gelo. Observe que as ligações hidrogênio, que são mais fortes quando o átomo de hidrogênio está diretamente entre os dois átomos de oxigênio, mantêm as moléculas de água separadas em um arranjo hexagonal. As duas esferas cinzentas entre os átomos de oxigênio representam as duas posições possíveis do átomo de hidrogênio daquela região da estrutura. Somente uma das posições é ocupada.

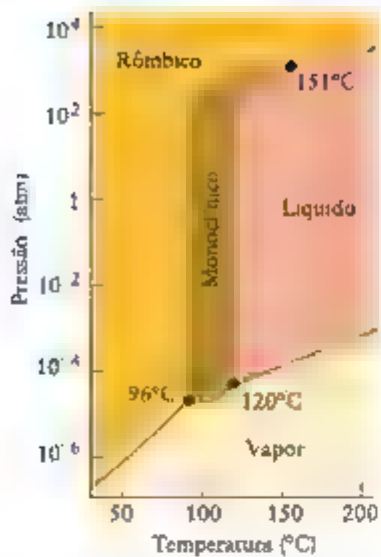



FIGURA 9.8 Diagrama de fases do enxofre. Note que existem duas fases sólido e três pontos triplos. A escala de pressão, logarítmica, cobre uma vasta faixa de valores.

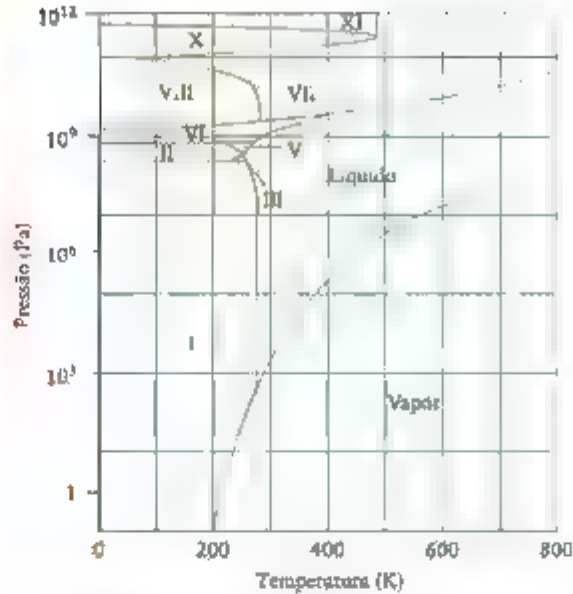



FIGURA 9.9 Diagrama de fases da água na escala logarítmica para a pressão, para mostrar as diferentes fases sólido na região de alta pressão.

0,01°C (veja a Fig. 9.6). No ponto triplo, as três fases (gelo, líquido e vapor) coexistem em equilíbrio dinâmico. O sólido está em equilíbrio com o líquido, o líquido com o vapor e o vapor com o sólido. A localização do ponto triplo de uma substância é uma propriedade característica da substância e não pode ser mudada alterando-se as condições. O ponto triplo da água é usado para definir a unidade kelvin. Por definição, existem exatamente 273,16 kelvins entre o zero absoluto e o ponto triplo da água. Como o ponto de congelamento normal da água encontra-se 0,01 K abaixo do ponto triplo, 0°C (mais rigorosamente 0,00°C) corresponde a 273,15 K.

A Fig. 9.8 mostra que o enxofre pode existir em qualquer uma de quatro fases: dois sólidos (enxofre rômbico e monoclínico), um líquido e um vapor. Existem três pontos triplos no diagrama, em que podem coexistir as várias combinações dessas fases, como, por exemplo, sólido monoclínico, líquido e vapor ou sólido monoclínico, sólido rômbico e líquido. A existência simultânea de quatro fases, em um sistema de um componente (enxofre rômbico, enxofre monoclínico, enxofre líquido e vapor de enxofre, todos em equilíbrio), porém, nunca foi observada e a termodinâmica pode ser usada para provar que um "ponto quádruplo" não pode existir.

Podemos usar os diagramas de fases para explicar as mudanças que ocorrem quando reduzimos a pressão em um líquido. Imagine que temos uma amostra de água em um cilindro com um pistão, que a temperatura é constante, 50°C, e que os pesos sobre o pistão exercem 1,0 atm de pressão (Fig. 9.11). O pistão pressiona a superfície do líquido (Fig. 9.11a). Inicialmente, reduzimos a pressão por remoção de parte do peso (Fig. 9.11b). A princípio, nada parece acontecer. A pressão alta mantém todas as moléculas de água no estado líquido e o volume do líquido muda muito pouco com a pressão. Entretanto, quando a retirada dos pesos levar a pressão até 0,12 atm (93 Torr, a pressão de vapor da água naquela temperatura), começa a aparecer vapor (Fig. 9.11c). Estamos agora quase no limite das fases vapor e líquido no diagrama de fases. A pressão permanece constante enquanto o líquido e o vapor estão presentes em equilíbrio. Podemos, agora, puxar o pistão para cima até uma posição arbitrária (Fig. 9.11d). Nessa situação, uma parte da água evapora para manter a pressão em 0,12 atm. Quando puxamos o pistão o suficiente, a fase líquida desaparece (Fig. 9.11e) e podemos, agora, mudar livremente a pressão sem mudar a temperatura (Fig. 9.11f).

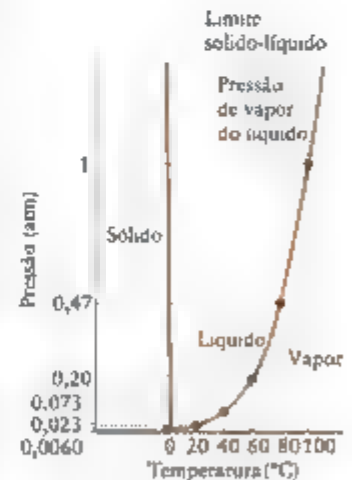
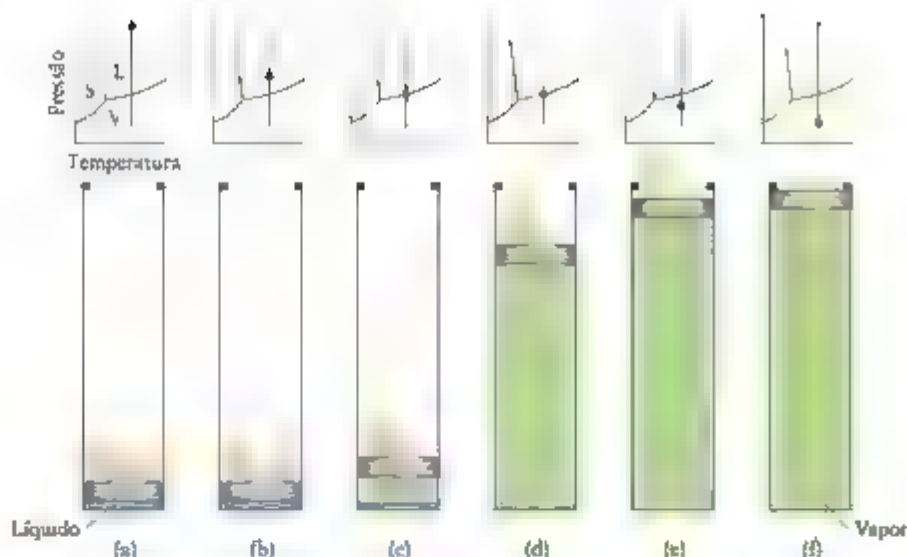



FIGURA 9.10 A linha limite líquido-vapor é um gráfico da pressão de vapor do líquido (neste caso, a água) em função da temperatura. O líquido e seu vapor estão em equilíbrio em cada ponto da curva. Em cada ponto da linha limite sólido-líquido (cuja inclinação está levemente exagerada), o sólido e o líquido estão em equilíbrio.

FIGURA 9.11 Mudanças que um líquido sofre quando a pressão diminui em temperatura constante. O círculo sólido sobre a linha vertical do diagrama de fases traça o caminho tomado pelo sistema, descrito no texto. A região azul do recipiente é o líquido e a região verde-claro é o vapor.

EXEMPLO 9.3

Interpretação de um diagrama de fases

Use o diagrama de fases da Fig. 9.6 para descrever os estados físicos e as mudanças de fase da água quando a pressão aumenta de 5 Torr até 800 Torr, em 70°C.

Antecipe Como a pressão sobe, podemos esperar que o vapor condense.

PLANEJE Localize os pontos do diagrama de fases que correspondem às condições inicial e final. A região em que cada ponto está mostra a fase estável da amostra naquelas condições. Se um ponto está em uma das curvas, ambas as fases estão em equilíbrio.

RESOLVA Embora o diagrama de fases da Fig. 9.6 não esteja em escala, podemos localizar aproximadamente os pontos. O ponto A está em 5 Torr e 70°C, logo, está na região do vapor. O aumento da pressão leva o vapor até a linha limite líquido-vapor e, nesse ponto, o líquido começa a se formar. Nessa pressão, o líquido e o vapor estão em equilíbrio, e a pressão permanece constante até que todo o vapor condense. Depois, a pressão aumenta até 800 Torr, no ponto B, na região do líquido.

Avalie Como esperado, o vapor condensa.

Teste 9.5A A Fig. 9.7 mostra o diagrama de fases do dióxido de carbono. Descreva os estados físicos e as mudanças de fase do dióxido de carbono quando ele é aquecido em 2 atm de −155°C até 25°C.

[***Resposta:*** CO_2 sólido é aquecido até que começa a sublimar no limite sólido-vapor. A temperatura permanece constante até que todo o CO_2 tenha vaporizado. O vapor é, então, aquecido até 25°C.]

Teste 9.5B Descreva o que acontece quando o dióxido de carbono líquido de um recipiente, em 60 atm e 25°C, é liberado em uma sala, em 1 atm e na mesma temperatura.

FIGURA 9.12 Diagrama de fases da água. C é o ponto crítico. As pressões estão expressas em atmosferas, exceto no ponto A.

Um diagrama de fases resume as regiões de pressão e temperatura nas quais cada fase de uma substância é a mais estável. As linhas que limitam as fases mostram as condições nas quais duas fases podem coexistir em equilíbrio dinâmico. Três fases coexistem em equilíbrio em um ponto triplo.

9.7 Propriedades críticas

Uma característica do diagrama da Fig. 9.12 é que a linha líquido-vapor termina no ponto C. Para ver o que acontece naquele ponto, imagine que o tubo mostrado na Figura 9.13 contém água líquida e vapor de água em 25°C e 24 Torr (a pressão de vapor da

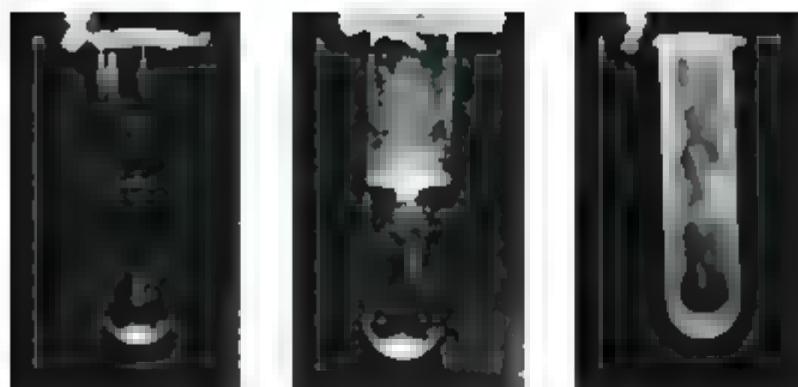



FIGURA 9.13 Quando a temperatura de um líquido em um recipiente selado, em volume constante (à esquerda), aumenta a densidade do líquido diminui e a densidade do vapor aumenta (centro). Na temperatura crítica, T_c, a densidade do vapor é igual à densidade do líquido e, acima daquela temperatura, uma fase uniforme enche o recipiente (à direita).

água em 25 °C. As duas fases estão em equilíbrio e o sistema está no ponto A, na curva líquido-vapor da Fig. 9.12. Se a temperatura aumentar, o sistema se move da esquerda para a direita sobre a linha limite das fases. Em 100 °C, a pressão de vapor é 760 Torr e, em 200 °C, chega a 11,7 kTorr (15,4 atm, ponto B). O líquido e o vapor ainda estão em equilíbrio dinâmico, mas agora o vapor é mais denso porque está sob pressão muito alta.

Quando a temperatura sobe até 374 °C (ponto C), a pressão de vapor alcançará 218 atm — o recipiente tem de ser muito forte! A densidade do vapor agora é muito grande, igual à do líquido restante. Nesse ponto, a superfície de separação entre o líquido e o vapor desaparece e, a partir desse ponto, já não é mais possível identificar a fase líquido. Uma única fase uniforme permanece no recipiente. Como uma substância que enche completamente o recipiente que ocupa é, por definição, um gás, temos de concluir que esta fase única uniforme é um gás, a despeito de sua alta densidade (veremos adiante que um termo melhor é "fluido supercrítico"). Desde que a temperatura permaneça em 374 °C, ou acima, verifica-se que, mesmo que a pressão aumente por compressão da amostra, não se observa a superfície característica da separação das fases. Isso significa que 374 °C é a **temperatura crítica**, T_c, da água, isto é, a temperatura na qual e acima da qual ela não pode ser condensada a um líquido ou a um sólido. Considerações semelhantes se aplicam a outras substâncias (Tabela 9.4). A temperatura crítica do dióxido de carbono, por exemplo, é 31 °C. A pressão de vapor que corresponde ao fim da linha limite das fases é chamada de **pressão crítica**, P_c, da substância. A pressão crítica da água é 218 atm e a do dióxido de carbono é 73 atm. A temperatura crítica e a pressão crítica definem o **ponto crítico**.

Uma nota em boa prática: Podemos, agora, ser mais específicos sobre quando chamar uma fase gás de vapor. Um "vapor" é a fase gás de uma substância abaixo de sua temperatura crítica.

TABELA 9.4 Temperaturas e pressões críticas de substâncias selecionadas

Substância	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (atm)
He	−268 (5,2 K)	2,3
Ne	−229	27
Ar	−123	48
Kr	−64	54
Xe	17	58
H_2	−240	13
O_2	−118	50
H_2O	374	218
N_2	−147	34
NH_3	132	111
CO_2	31	73
CH_4	−83	46
C_6H_6	289	49

Um gás só pode ser liquefeito pela aplicação de pressão se ele estiver abaixo da temperatura crítica (Fig. 9.14). Assim, por exemplo, o dióxido de carbono só pode ser liquefeito pelo aumento da pressão se sua temperatura for inferior a 31 °C. De acordo com a Tabela 9.4, a temperatura crítica do oxigênio é −118 °C, logo, ele não pode existir na fase líquida na temperatura normal qualquer que seja a pressão.

FIGURA 9.14 Quando pressão é aplicada sobre um vapor, abaixo de sua temperatura crítica, ele pode ser liquefeito. Entretanto, acima da temperatura crítica (linha vertical pontilhada), a pressão não leva o vapor até a região líquida. Em pressões altas, acima da temperatura crítica, a substância torna-se um fluido supercrítico.

Um fluido denso que existe acima da temperatura e pressão críticas é chamado de **fluido supercrítico**. Ele pode ser tão denso que, embora seja formalmente um gás, tem a densidade de uma fase líquida e pode agir como solvente de líquidos e sólidos. Existe um interesse crescente nos fluidos supercríticos como solventes para reações químicas, um aspecto importante da química verde. O uso do dióxido de carbono supercrítico, por exemplo, evita a contaminação por solventes potencialmente perigosos e permite a extração rápida em função da alta mobilidade das moléculas no fluido. Por exemplo, como o dióxido de carbono supercrítico pode dissolver compostos orgânicos, ele é usado para remover cafeína de grãos de café, para separar fármacos de fluidos biológicos para posterior análise e para extrair perfumes de flores e produtos fitoquímicos de ervas. Hidrocarbonetos supercríticos são usados para extrair compostos úteis de carvão

e cinzas, e vários fluidos supercríticos estão sendo investigados para uso na extração de óleo de areias ricas em óleo.

Ponto para pensar Que desvantagens pode ter o uso de fluidos supercríticos para extração por solventes?

Teste 9.6A Identifique tendências nos dados da Tabela 9.4 que indiquem o efeito do aumento das forças de London na temperatura crítica.

[*Resposta:* Os gases nobres têm temperaturas críticas mais altas quando os números atômicos aumentam; logo, a temperatura crítica aumenta com o aumento das interações de London.]

Teste 9.6B Identifique tendências nos dados da Tabela 9.4 que indiquem o efeito das ligações hidrogênio sobre a temperatura crítica.

O vapor de uma substância só pode ser convertido em líquido pela aplicação de pressão se ele estiver abaixo da temperatura crítica.

SOLUBILIDADE

A presença do soluto afeta as propriedades físicas do solvente. Quando colocamos sal grosso no gelo, estamos fazendo uma mistura que abaixa o ponto de congelamento da água pura e o gelo se funde para dar uma solução de sal. Nesta parte do capítulo, exploraremos a natureza molecular desses efeitos e veremos como tratá-los quantitativamente.

9.8 Limites da solubilidade

Para entender melhor como uma solução se forma, imaginemos o que veríamos, em nível molecular, se pudéssemos acompanhar os eventos que ocorrem quando colocamos um cristal de glicose em um pouco de água. Quando os átomos de água se aproximam da superfície do cristal, ligações hidrogênio começam a se formar entre as moléculas de água e as de glicose. Como resultado, as moléculas de glicose da superfície são puxadas para a solução por moléculas de água, mas são simultaneamente atraídas para o cristal por outras moléculas de glicose. Quando as interações com as moléculas de água forem comparáveis com as interações com outras moléculas de glicose, essas últimas se soltam do cristal e passam para o solvente, onde ficam cercadas por moléculas de água. Um processo semelhante acontece quando um sólido iônico se dissolve. As moléculas de água polares hidratam os íons (envolvem os íons formando uma "camada" bastante estável, Seção 5.2) e os retiram do retículo cristalino (Fig. 9.15). Remexer ou agitar acelera o processo, porque coloca mais moléculas de água livres na superfície do sólido e retira os íons hidratados das proximidades do sólido.

Animação 9.15

FIGURA 9.15 Eventos que acontecem na interface de um soluto iônico sólido e um solvente (água). A figura mostra apenas a camada superficial dos íons. Quando os íons da superfície do sólido se hidratam, eles se movem para o interior da solução. Os destaques à direita mostram só os íons.

FIGURA 9.16 Quando uma pequena quantidade de glicose é agitada em 100 mL de água, toda a glicose dissolve (à esquerda). Entretanto, quando uma grande quantidade é adicionada, parte dela não se dissolve e a solução fica saturada de glicose (à direita).

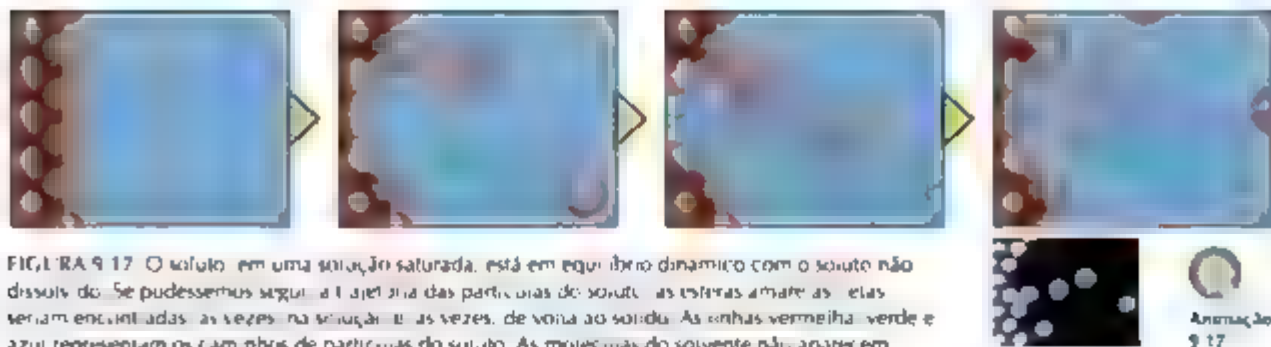



FIGURA 9.17 O soluto, em uma solução saturada, está em equilíbrio dinâmico com o soluto não dissolvido. Se pudéssemos seguir a trajetória das partículas do soluto (as esferas amarelas), elas seriam encontradas, às vezes, na solução e, às vezes, de volta ao sólido. As linhas vermelha, verde e azul representam os caminhos de partículas do soluto. As moléculas do solvente não aparecem.

Se adicionarmos uma quantidade pequena — digamos, 20 g — de glicose a 100 mL de água, na temperatura normal, toda a glicose dissolve. Porém, se adicionarmos 200 g, parte da glicose permanece sem dissolver (Fig. 9.16). Dizemos que uma solução está **saturada** quando o solvente dissolve todo o soluto possível e ainda resta uma parte do soluto, que não dissolveu. A concentração de soluto sólido na solução saturada alcançou o maior valor possível e mais nenhum soluto pode se dissolver. Em outras palavras, uma solução saturada representa o limite da capacidade do soluto em dissolver em uma determinada quantidade de solvente. A **solubilidade molar**, *s*, de uma substância é a concentração molar de uma solução saturada. Em outras palavras, a solubilidade molar de uma substância é o limite de sua capacidade de dissolver em uma dada quantidade de solvente.

A solubilidade foi apresentada na Seção I.

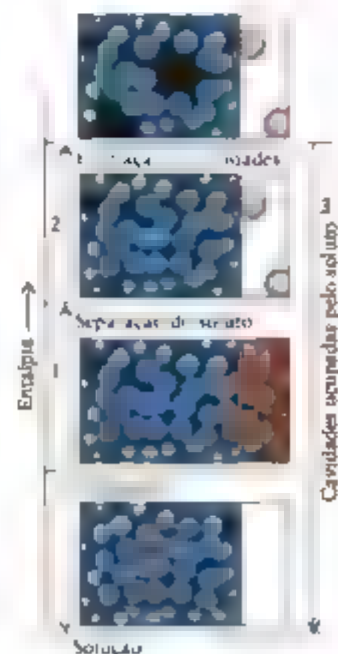
Em uma solução saturada, qualquer soluto sólido presente continua a dissolver, mas a velocidade com a qual ele dissolve é exatamente igual à velocidade com que ele volta ao sólido (Fig. 9.17). Em outras palavras, em uma solução saturada, o soluto dissolvido e o soluto não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.

A solubilidade molar de uma substância é a concentração molar de uma solução saturada. Uma solução saturada é uma solução na qual o soluto dissolvido e o soluto não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.

9.9 Regra "igual dissolve igual"

A compreensão do jogo de forças que age quando ocorre a dissolução de um soluto ajuda a responder a algumas questões práticas. Suponha, por exemplo, que precisamos remover o óleo que sujou um pano. Como selecionar um bom solvente para o óleo? Um bom guia é a regra "*igual dissolve igual*". Um líquido polar, como a água, é, geralmente, o melhor solvente para compostos iônicos e polares. Reciprocamente, líquidos apolares, incluindo o hexano e o tetracloro-eteno, $Cl_2C{=}CCl_2$, usados na limpeza a seco, são, com frequência, melhores solventes para compostos apolares, como os hidrocarbonetos oleosos, mantidos juntos por forças de London.

Podemos explicar a regra "igual dissolve igual" examinando as forças de atração entre as moléculas do soluto e do solvente. Quando o soluto dissolve em solventes líquidos, as atrações soluto-soluto são substituídas por atrações soluto-solvente e pode se esperar dissolução se as novas interações forem semelhantes às interações originais (Fig. 9.18). Por exemplo, quando as forças coesivas principais em um soluto são ligações hidrogênio, ele dissolve mais provavelmente em um solvente com ligações hidrogênio do que em outros

FIGURA 9.18 Representação das mudanças de interações moleculares e de energia associadas à formação de uma solução diluída. A etapa 1 é a separação das moléculas de soluto umas das outras. Na etapa 2, algumas das moléculas de solvente se afastam e criam cavidades. Na etapa 3, as moléculas de soluto ocupam as cavidades do solvente, um processo que libera energia. A variação total de energia do processo é a soma das variações de energia mostradas pela seta vermelha. No processo real de dissolução, essas etapas não ocorrem independentemente.

solventes. As moléculas só podem passar para a solução se puderem substituir as ligações hidrogênio soluto-soluto por ligações hidrogênio soluto-solvente. A glicose, por exemplo, tem grupos –OH capazes de formação de ligações hidrogênio e dissolve rapidamente em água, mas não em hexano.

Se as forças coesivas principais entre as moléculas de soluto são forças de London, então o melhor solvente, provavelmente, será aquele capaz de substituir essas forças. Por exemplo, um bom solvente para substâncias apolares é o líquido apolar dissulfeto de carbono, CS_2. Ele é um solvente muito melhor para enxofre do que a água porque o enxofre é um sólido molecular de fórmula S_8 mantido por forças de London (Fig. 9.19). As moléculas de enxofre não podem penetrar na estrutura da água, que tem ligações hidrogênio fortes, porque elas não podem substituir essas ligações por interações de energia semelhante.

3 Estearato de sódio, $NaCH_3(CH_2)_{16}CO_2$

A ação de limpeza dos sabões e detergentes é uma consequência da regra "igual dissolve igual". Os sabões são os sais de sódio de ácidos carboxílicos de cadeia longa, incluindo o estearato de sódio (3). Os ânions desses ácidos têm um grupo carboxilato polar ($-CO_2^-$), que chamamos de *cabeça*, na extremidade de uma cadeia de hidrocarboneto apolar. A cabeça é **hidrofílica**, isto é, atrai a água, enquanto a "cauda", a extremidade apolar do hidrocarboneto, é **hidrofóbica**, ou seja, repele a água. Como a cabeça hidrofílica do ânion tem a tendência de se dissolver em água e a cauda hidrofóbica de se dissolver em gordura, o sabão é muito efetivo na remoção de gordura. As caudas de hidrocarboneto penetram na gota de gordura até a cabeça hidrofílica que permanece na superfície da gota. As moléculas de sabão se aglomeram, formando uma micela, que é solúvel em água e remove a gordura (Fig. 9.20).

Os sabões são feitos por aquecimento de hidróxido de sódio com óleo de coco, óleo de oliva ou gorduras animais que contêm um *éster* de glicerol e ácidos graxos (veja a Seção 19.7). O hidróxido de sódio ataca o éster e forma o sabão, o estearato de sódio solúvel, visto em (3). Os sabões, entretanto, formam uma nata em água dura (água que contém íons Ca^{2+} e Mg^{2+}). A nata é um precipitado impuro de estearatos de cálcio e de magnésio, quase insolúveis.

A água dura é discutida na Seção 9.12.

Os detergentes comerciais modernos são misturas. O seu componente mais importante é um **surfactante**, ou *agente ativo na superfície*, que substitui o sabão. As moléculas de surfactante são compostos orgânicos cuja estrutura e ação são semelhantes às do sabão. Uma

FIGURA 9.19 O enxofre, que é um sólido com moléculas não polares, não dissolve em água (à esquerda), mas dissolve em dissulfeto de carbono (à direita), com o qual as moléculas S_8 têm interações de London favoráveis.

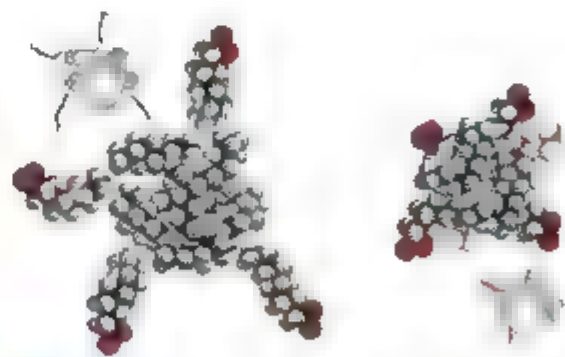



FIGURA 9.20 À esquerda, as caudas de hidrocarboneto de um sabão ou surfactante começam a dissolver em gordura. (Representação esquemática das moléculas, com a graxa representada por uma gota cinzenta e as cabeças polares das moléculas do surfactante, em vermelho, como se pode ver abaixo dos modelos de volume cheio.) As cabeças, que atraem a água, permanecem na superfície, onde podem interagir favoravelmente com a água (à direita). Quando o número de moléculas do surfactante que dissolvem na gordura aumenta, a gota inteira, chamada de micela, dissolve em água e é arrastada (lavada).

diferença é que eles têm, em geral, átomos de enxofre na cabeça polar (4). Os detergentes são usados porque não formam precipitados com os íons da água dura.

Um guia geral para a conveniência de um solvente é a regra "igual dissolve igual". Sabões e detergentes contêm moléculas de surfactante que têm uma região hidrofóbica e uma região hidrofílica.

4 Um íon surfactante típico

9.10 Pressão e solubilidade dos gases: Lei de Henry

Quase todos os organismos aquáticos dependem do oxigênio dissolvido para a respiração. Ainda que as moléculas de oxigênio não sejam polares, pequenas quantidades do gás dissolvem em água. A quantidade de oxigênio dissolvido depende da pressão. Vimos (na Seção 4.2) que a pressão de um gás é o resultado de choques das moléculas. Quando um gás é colocado em um mesmo recipiente com um líquido, suas moléculas penetram o líquido como meteoritos que mergulham no oceano. Como o número de impactos aumenta com a pressão do gás, devemos esperar que a solubilidade do gás — a concentração molar do gás dissolvido em equilíbrio dinâmico com o gás livre — aumente com o aumento da pressão. Se o gás sobre o líquido é uma mistura (como, por exemplo, o ar), então a solubilidade de cada componente depende de sua pressão parcial (Fig. 9.21).

As linhas retas na Fig. 9.21 mostram que *a solubilidade de um gás é diretamente proporcional a sua pressão parcial*, P. Essa observação foi feita, primeiramente, em 1801, pelo químico inglês William Henry, e é agora conhecida como a **lei de Henry**, normalmente escrita como

$$s = k_H P \quad (2)^*$$

A constante k_H, que é chamada de **constante de Henry**, depende do gás, do solvente e da temperatura (Tabela 9.5).

Solubilidade molar (mol·L⁻¹): 1,5 × 10⁻³; 1,0 × 10⁻³; 0,5 × 10⁻³; 0 — Oxigênio, Nitrogênio, Hélio — Pressão parcial (atm): 0; 0,5; 1

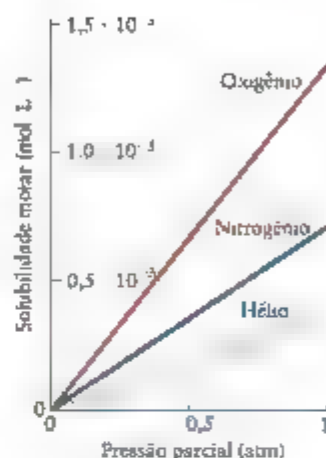



FIGURA 9.21 Variação da solubilidade molar dos gases oxigênio, nitrogênio e hélio conforme a pressão parcial. Note que a solubilidade de cada gás dobra quando a pressão parcial também dobra.

EXEMPLO 9.4

Estimar a solubilidade de um gás em um líquido

Mostre que a concentração de oxigênio na água de um lago é normalmente adequada para sustentar a vida aquática, que requer concentrações de O_2 da ordem de 0,13 mmol·L⁻¹. A pressão parcial de oxigênio é 0,21 atm ao nível do mar.

Antecipe Sabemos que a vida aquática é viável em circunstâncias normais, logo, podemos esperar encontrar uma concentração crítica, provavelmente com uma margem de segurança.

PLANEJE Use a Eq. 2 para calcular a concentração de oxigênio.

RESOLVA

De $s = k_H P$,

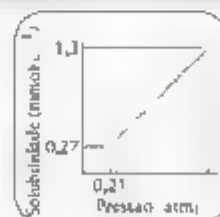
$$s = (1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}\text{·atm}^{-1}) \times (0{,}21\ \text{atm})$$
$$= 2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}$$

Continua →

TABELA 9.5 Constantes de Henry para gases em água em 20°C

Gás	k_H/(mol·L⁻¹·atm⁻¹)	Gás	k_H/(mol·L⁻¹·atm⁻¹)
ar	$7{,}9 \times 10^{-4}$	hidrogênio	$8{,}5 \times 10^{-4}$
argônio	$1{,}5 \times 10^{-3}$	neônio	$5{,}0 \times 10^{-4}$
dióxido de carbono	$2{,}3 \times 10^{-2}$	nitrogênio	$7{,}0 \times 10^{-4}$
hélio	$3{,}7 \times 10^{-4}$	oxigênio	$1{,}3 \times 10^{-3}$

EXEMPLO 9.A Continuação

Avalie A concentração molar de O_2 é 0,27 mmol·L^{-1}, mais do que suficiente para sustentar a vida.

Teste 9.7A Na altitude em que se encontra o Bear Lake, no Rocky Mountain National Park, nos Estados Unidos da América, 2.900 m, a pressão parcial do oxigênio é 0,14 atm. Qual é a solubilidade molar do oxigênio no Bear Lake em 20 °C?

[***Resposta:*** 0,18 mmol·L^{-1}]

Teste 9.7B Use as informações da Tabela 9.5 para calcular o número de mols de CO_2 que dissolverá em água para formar 900. mL de solução, em 20 °C, se a pressão parcial de CO_2 é 1,00 atm.

A solubilidade de um gás é proporcional a sua pressão parcial, porque um aumento de pressão corresponde a um aumento na velocidade com a qual as moléculas de gás se chocam com a superfície do solvente.

9.11 Temperatura e solubilidade

A maior parte das substâncias dissolve mais depressa em temperaturas mais elevadas do que em temperaturas mais baixas. Porém, isso não significa necessariamente que elas são mais solúveis — isto é, que atingem uma concentração mais alta de soluto — em temperaturas mais altas. Em alguns casos, a solubilidade é mais baixa em temperaturas mais elevadas. Temos sempre de distinguir o efeito da temperatura na *velocidade* de um processo de seu efeito no resultado final.

A maior parte dos gases fica menos solúvel quando a temperatura aumenta. A baixa solubilidade de gases em água morna é responsável pelas pequenas bolhas que aparecem quando um copo com água gelada é colocado em uma sala quente. As bolhas são provocadas pelo gás que estava dissolvido quando a água estava gelada, que sai da solução quando a temperatura aumenta. Ao contrário, a maior parte dos sólidos iônicos e moleculares é mais solúvel em água quente do que em água gelada (Fig. 9.22). Usamos essa propriedade no laboratório para dissolver uma substância e fazer crescer cristais, deixando uma solução saturada esfriar lentamente. Porém, alguns sólidos que contêm íons muito hidratados, como o carbonato de lítio, são menos solúveis em temperaturas altas do que em temperaturas baixas. Um pequeno número de compostos tem comportamento misto. Por exemplo, a

Exceções da observação comum de que a solubilidade dos gases diminui quando a temperatura aumenta incluem gases que reagem com a água, como o dióxido de carbono e a amônia.

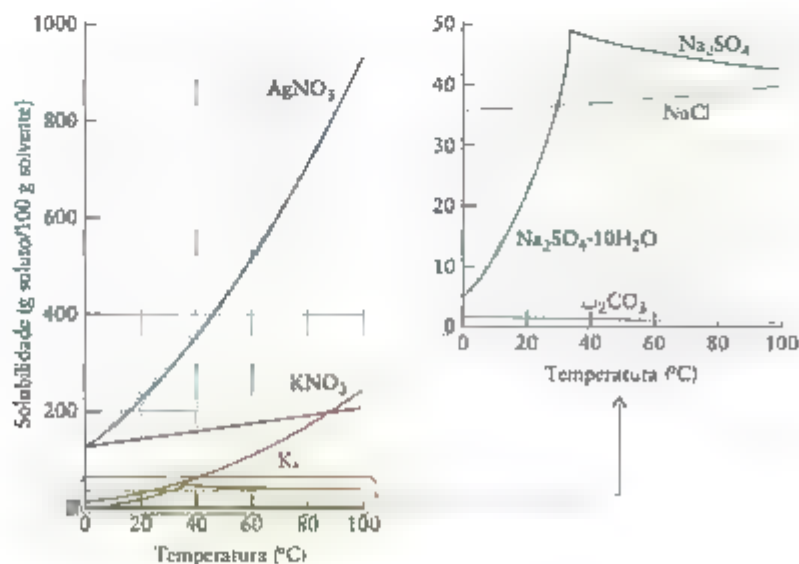



FIGURA 9.22 Variação, com a temperatura, das solubilidades de seis substâncias em água. O gráfico à direita foi expandido verticalmente para mostrar mais claramente a solubilidade dos três solutos iônicos.

TABELA 9.6 Entalpias de solução limite, ΔH_{sol}, em 25°C, em quilojoules por mol*

	Ânion							
Cátion	fluoreto	cloreto	brometo	iodeto	hidróxido	carbonato	sulfato	nitrato
lítio	+4,9	37,0	48,8	63,3	23,6	18,2	2,7	29,8
sódio	+1,9	+3,9	−0,6	−7,5	−44,5	−26,7	+20,4	−2,4
potássio	17,7	+17,2	+19,9	+20,3	57,1	30,9	+34,9	+23,8
amônio	−1,2	+14,8	+16,0	+13,7	—	—	+25,7	+6,6
prata	−22,5	+65,5	+84,4	+112,2	—	+41,8	+22,6	+17,8
magnésio	−12,6	−160,0	−185,6	−213,2	+2,3	−25,3	−90,9	−91,2
cálcio	+11,5	−81,3	−103,1	−119,7	−16,7	−13,1	−19,2	−18,0
alumínio	27	−329	−368	−385				−350

*O valor para o iodeto de prata, por exemplo, é encontrado onde a linha "prata" cruza a coluna "iodeto".

solubilidade do sulfato de sódio deca-hidratado aumenta até 32°C, mas decresce quando a temperatura aumenta acima desse valor.

> ***A velocidade de dissolução, mas não necessariamente a solubilidade, de uma substância aumenta com a temperatura. A solubilidade da maior parte dos gases é menor em temperaturas mais altas. Os sólidos têm comportamento mais variado.***

9.12 Entalpia de solução

A variação da entalpia por mol de fórmula unitária quando uma substância se dissolve é chamada de **entalpia de solução**, ΔH_{sol}. A variação de entalpia pode ser medida calorimetricamente a partir do calor liberado ou absorvido quando a substância se dissolve, em pressão constante. Entretanto, como, em soluções concentradas, as partículas de soluto interagem umas com as outras e com o solvente, para isolar as interações soluto-solvente, focaremos a **entalpia de solução limite**, isto é, a variação de entalpia que acompanha a formação de uma solução muito diluída em que as interações soluto-soluto podem ser desprezadas (Tabela 9.6). Os dados mostram que alguns sólidos, como o cloreto de lítio, dissolvem exotermicamente, ou seja, com liberação de calor. Outros, como o nitrato de amônio, dissolvem endotermicamente.

Para entender os valores da Tabela 9.6, podemos pensar na dissolução como um processo hipotético em duas etapas (Fig. 9.23). Na primeira etapa, imaginamos que os íons se separam do sólido para formar um gás de íons. A variação de entalpia que acompanha esta etapa, altamente endotérmica, é a entalpia de rede ou entalpia reticular, ΔH_L, do sólido que foi introduzida na Seção 7.19 (veja na Tabela 7.6 os valores numéricos). A entalpia reticular do cloreto de sódio (787 kJ·mol^{-1}), por exemplo, é a variação de entalpia molar do processo

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

Vimos na Seção 7.19 que compostos formados por íons pequenos, com muita carga (como Mg^{2+} e O^{2-}), ligam-se fortemente e que muita energia é necessária para quebrar a rede. Esses compostos têm entalpias reticulares altas. Compostos formados por íons grandes com carga baixa, como o iodeto de potássio, têm forças atrativas fracas e, correspondentemente, entalpias reticulares baixas.

Na segunda etapa hipotética, imaginamos que os íons gasosos mergulham em água e formam a solução final. A entalpia molar desta etapa é chamada de **entalpia de hidratação**, ΔH_{hid}, do composto (Tabela 9.7). As entalpias de hidratação são negativas e comparáveis em valor às entalpias reticulares dos compostos. No caso do cloreto de sódio, por exemplo, a entalpia de hidratação, isto é, a variação de entalpia molar do processo

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

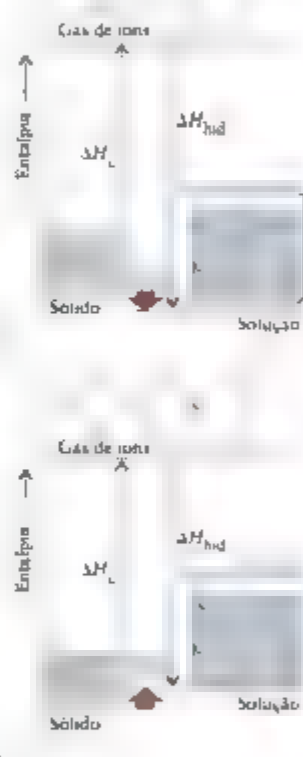



FIGURA 9.23 A entalpia de solução, ΔH_{sol}, é a soma da variação de entalpia necessária para separar as moléculas ou íons do soluto, a entalpia reticular, ΔH_L (etapa 1 da Fig. 9.18), e a entalpia que acompanha a hidratação, ΔH_{hid} (etapas 2 e 3 da Fig. 9.18). O resultado é um equilíbrio finamente balanceado: (a) em alguns casos, ele é exotérmico; (b) em outros, é endotérmico. No caso de solutos gasosos, a entalpia reticular é zero porque as moléculas já estão separadas.

TABELA 9.7 Entalpias de hidratação, ΔH_{hid}, em 25°C, de alguns halogenetos, em quilojoules por mol*

	Ânion			
Cátion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
H^+	−1613	−1470	−1439	−1426
Li^+	−1041	−898	−867	−854
Na^+	−927	−784	−753	−740
K^+	−844	−701	−670	−657
Ag^+	−993	−850	−819	−806
Ca^{2+}	—	−2337	—	—

*O ponto em que a linha Na^+ cruza a coluna Cl^-, por exemplo, mostra a variação de entalpia, −784 kJ·mol⁻¹, do processo. Esses valores só se aplicam quando a solução está muito diluída.

é −784 kJ·mol⁻¹. Essa energia é suficiente para que 1 g de NaCl (como um gás de Na^+ e Cl^-) eleve a temperatura de 100 mL de água em cerca de 50°C. A hidratação dos compostos iônicos é sempre exotérmica, por causa da formação de interações atrativas íon-dipolo entre as moléculas de água e os íons. Ela também é exotérmica para moléculas que podem formar ligações hidrogênio com a água, como a sacarose, a glicose, a acetona e o etanol.

Vamos, agora, reunir as duas etapas do processo de dissolução e calcular a mudança de energia total:

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{hid}$$

Quando incluímos os valores, a entalpia limite de solução do cloreto de sódio, isto é, a variação de entalpia do processo

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

é

$$\Delta H_{sol} = \underbrace{787\ kJ\cdot mol^{-1}}_{\text{Entalpia de rede}} - \underbrace{784\ kJ\cdot mol^{-1}}_{\text{Entalpia de hidratação}} = \underbrace{+3\ kJ\cdot mol^{-1}}_{\text{Entalpia de solução}}$$

Como a entalpia de solução é positiva, existe um influxo líquido de energia, na forma de calor, quando o sólido dissolve (Fig. 9.23b). A dissolução do cloreto de sódio é, portanto, endotérmica, mas só até o limite de 3 kJ·mol⁻¹. Como este exemplo mostra, a mudança total de entalpia depende de um equilíbrio muito delicado entre a entalpia reticular e a entalpia de hidratação.

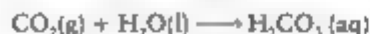
Ponto para pensar: Por que o cloreto de sódio dissolve espontaneamente em água, apesar da dissolução ser endotérmica?

Carga alta e raio iônico pequeno contribuem para as entalpias de hidratação elevadas. Porém, as mesmas características também contribuem para as entalpias reticulares altas. É, então, muito difícil fazer predições seguras sobre a solubilidade com base na carga e no raio do íon. O melhor que podemos fazer é usar essas características para racionalizar o que é observado. Com essa limitação em mente, podemos começar a entender o comportamento de algumas substâncias comuns e as propriedades de alguns minerais. Os nitratos, por exemplo, têm ânions grandes com carga um e, consequentemente, baixas entalpias reticulares. As entalpias de hidratação, entretanto, são bastante grandes, porque a água pode formar ligações hidrogênio com os ânions nitrato. Como resultado, eles raramente são achados em depósitos minerais porque são solúveis na água do solo e a água que escorre pelo terreno carrega as substâncias solúveis. Os íons carbonato têm aproximadamente o mesmo tamanho dos íons nitrato, mas carga dois. Como resultado, eles têm, comumente, entalpias reticulares maiores do que os nitratos, e é muito mais difícil retirá-los de sólidos

como a pedra calcária (carbonato de cálcio). Os hidrogenocarbonatos (íons bicarbonato, HCO_3^-) têm carga um e são mais solúveis do que os carbonatos.

A diferença de solubilidade entre os carbonatos e os hidrogenocarbonatos é responsável pelo comportamento da "água dura", isto é, da água que contém sais de cálcio e magnésio dissolvidos. A água dura é originada da água da chuva que dissolve dióxido de carbono do ar e forma uma solução muito diluída de ácido carbônico:

Embora escrevamos a reação como levando à formação de H_2CO_3, uma grande proporção de dióxido de carbono dissolvido não reage.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

Quando a água escorre pelo solo e o penetra, o ácido carbônico reage com o carbonato de cálcio da pedra calcária ou giz e forma o hidrogenocarbonato, mais solúvel.

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

Essas duas reações se invertem quando a água que contém $Ca(HCO_3)_2$ é aquecida em uma chaleira ou caldeira:

$$Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

O dióxido de carbono é liberado e o carbonato de cálcio forma um depósito duro chamado de *escama*.

As entalpias de solução em soluções diluídas podem ser expressas como a soma da entalpia reticular e da entalpia de hidratação do composto.

Lembre-se de que ΔG é uma medida da variação de entropia total: em temperatura e pressão constantes, ΔS é a variação de entropia do sistema e $-\Delta H/T$ é a variação de entropia da vizinhança (Seção 8.9).

9.13 Energia livre de Gibbs de solução

Entalpias de solução negativas indicam que energia é liberada, na forma de calor, quando uma substância dissolve. Entretanto, para decidir se a dissolução é espontânea, em temperatura e pressão constantes, é necessário analisar a variação de energia livre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Em outras palavras, temos de levar em conta variações de entropia do sistema e não somente a entalpia.

A desordem normalmente aumenta quando um sólido ordenado se dissolve (Fig. 9.24). Portanto, podemos esperar, na maior parte dos casos, que a entropia do sistema aumente na formação de uma solução. Como $T\Delta S$ é positivo, o aumento de desordem dá uma contribuição negativa para ΔG. Se ΔH também é negativo, podemos confiar que ΔG seja negativo. Pode-se esperar, então, que a maior parte das substâncias com entalpias de solução negativas seja solúvel.

Em alguns casos, a entropia do sistema diminui no processo de dissolução porque as moléculas de solvente formam estruturas semelhantes a gaiolas em torno do soluto. Como resultado, ΔS é negativo e o termo $-T\Delta S$ dá uma contribuição positiva para ΔG. Mesmo se ΔH for negativo, ΔG pode ser positivo. Em outras palavras, mesmo se energia é liberada para a vizinhança, o consequente aumento de entropia pode não ser suficiente para superar a diminuição de entropia de solução. Neste caso, ΔG é positivo e a substância não dissolve. Por essa razão, alguns hidrocarbonetos, como o heptano, são insolúveis em água, embora tenham entalpias de solução ligeiramente negativas.

Se ΔH é positivo, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ só pode ser negativo se $T\Delta S$ é positivo e maior do que ΔH. Isso significa que a solubilidade de substâncias que dissolvem endotermicamente depende do balanço da variação de entropia do sistema e da vizinhança. Uma substância com entalpia de solução fortemente positiva é provavelmente insolúvel, porque a entropia da vizinhança diminui tanto que a dissolução corresponde a uma diminuição total da desordem.

Entender as contribuições para a energia livre de Gibbs da dissolução ajuda a explicar a dependência da solubilidade com a temperatura. A energia livre de Gibbs só fica mais negativa e mais favorável à dissolução, quando a temperatura aumenta, se ΔS for positivo.

FIGURA 9.24 A dissolução de um sólido é um processo natural, geralmente acompanhado pelo aumento da desordem. Entretanto, para verificarmos se a dissolução é espontânea, a variação da entropia da vizinhança tem de ser também considerada. As expansões mostram as partículas de soluto, apenas.

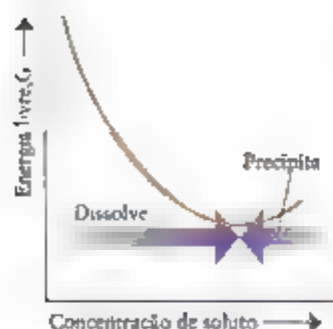



FIGURA 9.25 Em concentrações baixas de soluto, a dissolução é acompanhada por uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema; logo, ela é espontânea. Em concentrações elevadas, a dissolução é acompanhada pelo aumento da energia livre de Gibbs, logo, o processo inverso, a precipitação, é espontâneo. A concentração de uma solução saturada corresponde ao estado de energia livre de Gibbs mais baixo na temperatura do experimento.

A palavra coligativa significa "dependente da coleção".

Para muitas substâncias iônicas, a dissolução resulta no aumento da entropia do sistema e essas substâncias são mais solúveis em temperaturas mais elevadas (Fig. 9.22). Entretanto, quando um gás dissolve em um líquido, suas moléculas ocupam muito menos espaço e ocorre uma redução considerável da entropia do sistema. Neste caso, $-T\Delta S$ é positivo. Consequentemente, o aumento da temperatura faz ΔG aumentar e a dissolução é menos favorável.

Como o ΔG da dissolução de um soluto depende da concentração do soluto, mesmo se ΔG é negativo em concentrações baixas, ele pode tornar-se positivo em concentrações altas (Fig. 9.25). Um soluto dissolve espontaneamente somente até $\Delta G = 0$. Neste ponto, o soluto dissolvido está em equilíbrio com o soluto que não dissolveu — a solução está saturada.

A dissolução depende do balanço entre a variação de entropia da solução e a variação de entropia da vizinhança.

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Algumas propriedades das soluções são essenciais para a vida. Por exemplo, a *osmose*, isto é, a tendência de um solvente de fluir através de uma membrana para uma solução, promove o fluxo de nutrientes através das paredes das células vivas. Quando os químicos começaram a estudar quantitativamente as propriedades de soluções, eles encontraram um fato muito peculiar: algumas propriedades, inclusive a osmose, dependem somente das quantidades relativas de soluto e solvente. Elas são independentes da identidade química do soluto. As propriedades que dependem da razão entre o número de moléculas de soluto e de solvente, e não da identidade química do soluto, são chamadas de **propriedades coligativas**. As quatro propriedades coligativas mais importantes são o abaixamento da pressão de vapor do solvente, o aumento do ponto de ebulição do solvente, o abaixamento do ponto de congelamento do solvente e a osmose. Todas essas quatro propriedades envolvem o equilíbrio entre duas fases de um solvente ou (no caso da osmose, entre duas soluções de diferentes concentrações.

9.14 Molalidade

Como as propriedades coligativas dependem da razão do número de moléculas de soluto e de solvente, as duas medidas de concentração úteis para seu estudo são a fração molar e a molalidade. Vimos a *fração molar*, x, na Seção 4.8, onde a definimos como a razão entre o número de mols de uma espécie e o número total de mols de todas as espécies presentes em uma mistura. Para nosso objetivo, escrevemos

$$\text{Fração molar do soluto} = \frac{\text{quantidade de soluto (mol)}}{\text{quantidade total de soluto e solvente (mol)}}$$

ou

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}} \qquad (3)^*$$

A **molalidade**, b, de um soluto é a quantidade de soluto (em mols) de uma solução dividida pela massa do solvente (em quilogramas):

$$\text{Molalidade do soluto} = \frac{\text{quantidade de soluto (mol)}}{\text{massa de solvente (kg)}}$$

ou

$$b_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente}}} \qquad (4)^*$$

Uma nota em boa prática: O *símbolo* IUPAC da molalidade é m ou b. Preferimos este último porque evita confusão com o m de massa (como na Eq. 4). As *unidades* de molalidade são mols de soluto por quilograma de solvente ($mol\ kg^{-1}$). Essas unidades são geralmente (mas não oficialmente) representadas por m (por exemplo, uma solução 1 m em $NiSO_4(aq)$). Lê-se "molar". Como o contexto é diferente, não há confusão possível.

Note que, quando nos referimos à molalidade (ou à molaridade) de um soluto específico, incluímos sua fórmula química. Lembre-se, da Seção A, que unidades (como m) são representadas por letras romanas que as distinguem das quantidades a que se referem (como *b*).

Como acontece com a fração molar, mas não como a molaridade, a molalidade independe da temperatura. Note a ênfase do solvente na definição. Portanto, para preparar uma solução 1 m em $NiSO_4(aq)$, dissolve-se 1 mol de $NiSO_4$ em 1 kg de água (Fig. 9.26).

FIGURA 9.26 Etapas necessárias para preparar uma solução de uma dada molalidade. Primeiramente (à esquerda), as massas necessárias de soluto e solvente são medidas. Depois (à direita), o soluto é dissolvido no solvente. Compare este procedimento com o sugerido para preparar uma solução de uma dada molaridade (veja a Fig. G.8).

EXEMPLO 9.5

Cálculo da molalidade de um soluto

Qual é a molalidade do açúcar frutose ($C_6H_{12}O_6$) em uma solução preparada pela dissolução de 90,5 g de frutose em 250. g de água?

PLANEJE Converta a massa de frutose em mols de $C_6H_{12}O_6$, expresse a massa de água em quilogramas e divida a quantidade de soluto pela massa de solvente.

RESOLVA

De $b_{soluto} = n_{soluto}(\text{mol})/m_{solvente}(\text{kg})$ e $n_{soluto} = m_{soluto}/M_{soluto}$,

$$b(C_6H_{12}O_6) = \frac{(90,5\ g)/(180,15\ g\ mol^{-1})}{0,250\ kg} = 2,01\ mol{\cdot}kg^{-1}$$

Registramos essa molalidade como 2,01 m $C_6H_{12}O_6(aq)$.

Teste 9.8A Calcule a molalidade em $ZnCl_2$ em uma solução preparada por dissolução de 4,11 g de $ZnCl_2$ em 150. g de água.

[*Resposta:* $0,201\ mol{\cdot}kg^{-1}$]

Teste 9.8B Calcule a molalidade em $KClO_3$ em uma solução preparada pela dissolução de 7,36 g de $KClO_3$ em 200. g de água.

CAIXA DE FERRAMENTAS 9.1 Como usar a molalidade

BASE CONCEITUAL

A molalidade de um soluto é a concentração de soluto em mols por quilograma de solvente. Seu valor independe da temperatura e é diretamente proporcional ao número relativo de moléculas de soluto e solvente na solução. Para converter molaridade em molalidade, lembramos que a primeira é definida em termos do volume da solução; então, é preciso converter o volume total na massa de solvente presente.

PROCEDIMENTO

Ao trabalhar com molalidade, é útil lembrar de sua definição: $b_{soluto} = n_{soluto}/m_{solvente}$.

1. Cálculo da massa do soluto em uma dada massa de solvente a partir da molalidade

Etapa 1 Calcule a quantidade de moléculas de soluto presentes em uma dada massa de solvente, rearranjando a equação que define a molalidade (Eq. 4) para

$$n_{soluto} = b_{soluto} \times m_{solvente}$$

Etapa 2 Use a massa molar do soluto, M_{soluto}, para encontrar a massa do soluto a partir da sua quantidade.

$$m_{soluto} = n_{soluto} \times M_{soluto}$$

2. Cálculo da molalidade a partir da fração molar

Etapa 1 Suponha uma solução composta pelo total de 1 mol de moléculas. Se a fração molar do soluto é x_{soluto}, a quantidade de moléculas de soluto em 1 mol de moléculas é

$$n_{soluto} = x_{soluto} \times n_{total} = x_{soluto} \times (1\ mol) = x_{soluto}\ mol$$

Etapa 2 Se só existe um soluto, a fração molar das moléculas de solvente é $1 - x_{soluto}$. A quantidade de moléculas de solvente em um total de 1 mol de moléculas é, então,

$$m_{solvente} = n_{solvente} \times M_{solvente} = \{(1 - x_{soluto})\ mol\} \times M_{solvente}$$

Agora, converta gramas em quilogramas.

Etapa 3 Calcule a molalidade do soluto dividindo a quantidade de moléculas do soluto (etapa 1) pela massa de solvente em quilogramas (etapa 2).

O Exemplo 9.6 mostra como usar este procedimento.

3. Cálculo da fração molar a partir da molalidade

Etapa 1 Suponha uma solução contendo exatamente 1 kg de solvente. Converta a massa de solvente em quantidade de

Continua →

moléculas de solvente, $n_{solvente}$, usando a massa molar, $M_{solvente}$, do solvente:

$$n_{solvente} = 1\ kg/M_{solvente} = 10^3\ g/M_{solvente}$$

Já sabemos qual é a quantidade de moléculas de soluto, n_{soluto}, em um quilo de solvente.

$$n_{soluto} = b_{soluto} \times (1\ kg)$$

Etapa 2 Calcule as frações molares a partir das quantidades de moléculas de soluto e de solvente:

$$xsoluto = n_{soluto}/(n_{soluto} + n_{solvente})$$

4. Cálculo da molalidade a partir da molaridade

A conversão é mais complexa porque a molalidade é definida em termos da massa de *solvente*, mas a molaridade é definida em termos do volume de *solução*. Para fazer a conversão precisamos conhecer a densidade da solução.

Etapa 1 Calcule a massa total de exatamente 1 L (10^3 mL) de solução usando a densidade, *d*, da solução.

$$m_{solução} = d \times (10^3\ mL)$$

Etapa 2 Use a molaridade, c_{soluto}, para obter a quantidade de soluto em 1 L de solução.

$$n_{soluto} = c_{soluto} \times (1\ L)$$

Use a massa molar do soluto para converter esta quantidade na massa de soluto presente em 1 L de solução:

$$m_{soluto} = n_{soluto} \times M_{soluto} = c_{soluto} \times (1\ L) \times M_{soluto}$$

Etapa 3 Subtraia a massa de soluto (etapa 2) da massa total (etapa 1) para encontrar a massa do solvente em 1 L de solução

$$m_{solvente} = m_{solução} - m_{soluto}$$

e expresse a massa do solvente em quilogramas.

Etapa 4 A molalidade é a quantidade de soluto presente em 1 L de solução (dado pela molaridade) dividida pela massa de solvente em quilogramas (etapa 3).

Veja o Exemplo 9.7.

EXEMPLO 9.6

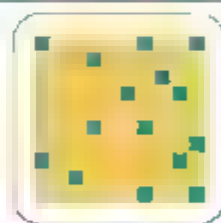
Cálculo da molalidade a partir da fração molar

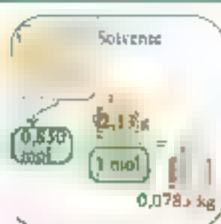
Qual é a molalidade do benzeno, C_6H_6, dissolvido em tolueno, $C_6H_5CH_3$, em uma solução em que a fração molar do benzeno é 0,150?

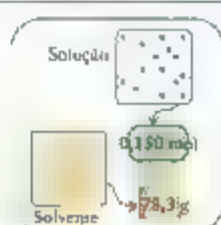
PLANEJE Use o procedimento 2 da Caixa de Ferramentas 9.1

RESOLVA

Etapa 1 Encontre a quantidade de moléculas de soluto em exatamente 1 mol de moléculas de solução, a partir de $n_{soluto} = x_{soluto} \times n_{total}$.

$$n_{benzeno} = 0{,}150 \times 1\ mol = 0{,}150\ mol$$

Etapa 2 Encontre a massa de solvente presente a partir de $m_{solvente} = ((1 - x_{soluto})\ mol) \times M_{solvente}$ e converta para quilogramas:

$$m_{tolueno} = (1 - 0{,}150)\ mol \times (92{,}13\ g \cdot mol^{-1}) \times \frac{1\ kg}{10^3\ g}$$
$$= 0{,}850 \times 92{,}13 \times 10^{-3}\ kg\ (= 0{,}0783\ kg)$$

Etapa 3 Calcule a molalidade do soluto a partir de $b_{soluto} = n_{soluto}/m_{solvente}$:

$$b(C_6H_6) = \frac{0{,}150\ mol}{0{,}850 \times 92{,}13 \times 10^{-3}\ kg} = 1{,}92\ mol \cdot kg^{-1}$$

Teste 9.9A Calcule a molalidade do tolueno dissolvido em benzeno, em uma solução em que a fração molar do tolueno é 0,150. A massa molar do benzeno é 78,11 g·mol^{-1}.

[*Resposta:* 2,26 mol·kg^{-1}]

Teste 9.9B Calcule a molalidade do metanol em uma solução em água, sabendo que a fração molar do metanol é 0,250.

EXEMPLO 9.7

Converter molaridade em molalidade

Encontre a molalidade da sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, em uma solução 1,06 M de $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq), cuja densidade é 1,14 g·mL^{-1}.

Antecipe A massa de 1 L de uma solução em água está próxima de 1 kg, logo o valor numérico da molalidade deve estar próximo do valor numérico da molaridade, mas com unidades diferentes, é claro.

RESOLVA Use o procedimento 4 da Caixa de Ferramentas 9.1

Etapa 1 Calcule a massa total de exatamente 1 L (10^3 mL) da solução a partir de $m = d \times (10^3$ mL).

$$m_{\text{solução}} = (1{,}14 \text{ g·mL}^{-1}) \times (10^3 \text{ mL})$$
$$= 1{,}14 \times 10^3 \text{ g}$$

Etapa 2 Encontre a massa de soluto em exatamente 1 L de solução a partir de $m_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}} \times M_{\text{soluto}} = c_{\text{soluto}} \times (1 \text{ L}) \times M_{\text{soluto}}$

$$m_{\text{sacarose}} = (1{,}06 \text{ mol·L}^{-1}) \times (1 \text{ L}) \times (342{,}3 \text{ g·mol}^{-1})$$
$$= 1{,}06 \times 342{,}3 \text{ g}$$
$$= 363 \text{ g}$$

Etapa 3 Encontre a massa de água presente em exatamente 1 L de solução, a partir de $m_{\text{água}} = m_{\text{solução}} - m_{\text{soluto}}$.

$$m_{\text{água}} = 1140 - 363 \text{ g} = 7{,}8 \times 10^2 \text{ g, ou } 0{,}78 \text{ kg}$$

Etapa 4 De $b_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}}/m_{\text{solvente}}$,

$$b(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{1{,}06 \text{ mol}}{0{,}78 \text{ kg}}$$
$$= 1{,}4 \text{ mol·kg}^{-1}$$

Avalie Como esperado, o valor numérico da molalidade da sacarose, 1,4 (em mol·kg^{-1}) está perto do valor numérico da molaridade, 1,06 (em mol·L^{-1}).

Teste 9.10A O ácido de bateria é 4,27 M em H_2SO_4(aq) e tem densidade 1,25 g·cm^{-3}. Qual é a molalidade do ácido sulfúrico, H_2SO_4, na solução?

[*Resposta:* 5,14 *m* de H_2SO_4(aq).]

Teste 9.10B A densidade de uma solução 1,83 M de NaCl(aq) é 1,07 g·cm^{-3}. Qual é a molalidade do NaCl em solução?

A molalidade de um soluto em uma solução é a quantidade (em mols) de soluto dividida pela massa (em quilogramas) do solvente usado para preparar a solução.

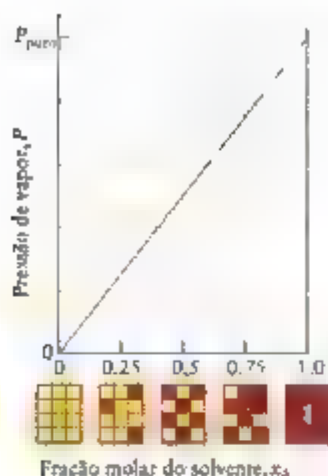



FIGURA 9.27 A lei de Raoult prediz que a pressão de vapor de um solvente em uma solução deve ser proporcional à fração molar das moléculas de solvente. O eixo horizontal mostra a fração molar das moléculas vermelhas da substância A no soluto puro e em três soluções diferentes, e do solvente puro, representados abaixo do gráfico. A pressão de vapor da substância A pura é dada por P_{puro}. O soluto dessa solução não é volátil, logo não contribui para a pressão de vapor.

9.15 Abaixamento da pressão de vapor

O cientista francês François-Marie Raoult, que passou grande parte da vida medindo pressões de vapor, descobriu que *a pressão de vapor de um solvente é proporcional a sua fração molar em uma solução*. Esta declaração, chamada de **lei de Raoult**, é normalmente escrita como

$$P = x_{solvente} \times P_{puro} \quad (5)$$

em que P é a pressão de vapor do solvente puro, $x_{solvente}$ é a fração molar do solvente e P_{puro} é a pressão de vapor do solvente puro na solução (Fig. 9.27).

O que esta equação nos diz? A pressão de vapor do solvente é diretamente proporcional à fração molar de moléculas do solvente na solução. Por exemplo, se somente 9 em cada 10 moléculas de uma solução são moléculas de solvente, então a pressão de vapor do solvente é só nove décimos da pressão de vapor do solvente puro na temperatura de interesse.

EXEMPLO 9.8

Uso da lei de Raoult

Calcule a pressão de vapor de água, em 20.°C, em uma solução preparada pela dissolução de 10,00 g do não eletrólito sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, em 100,0 g de água.

Antecipe Espere uma pressão de vapor mais baixa na presença do soluto. Entretanto, a pressão de vapor não diminui muito com a adição de um soluto, logo devemos esperar uma pressão de vapor ligeiramente menor do que a da água pura. A Tabela 9.3 dá o valor de 17,54 Torr em 20.°C para a água pura.

PLANEJE Calcule a fração molar do solvente (água) na solução e aplique a lei de Raoult. Para usar a lei de Raoult, precisamos saber qual é a pressão de vapor do solvente puro (Tabela 9.2 ou 9.3).

RESOLVA

Encontre a quantidade (em mols) de cada espécie a partir das massas molares do soluto e do solvente e $n = m/M$.

$$\text{Quantidade de } C_{12}H_{22}O_{11} = \frac{10,00\ g}{342,3\ g \cdot mol^{-1}} = \frac{10,00}{342,3}\ mol$$

$$(=0,02921\ mol)$$

$$\text{Quantidade de } H_2O = \frac{100,0\ g}{18,02\ g \cdot mol^{-1}} = \frac{100,0}{18,02}\ mol$$

$$= 5,549\ mol$$

Calcule a fração molar do solvente de $x_{solvente} = n_{solvente}/(n_{soluto} + n_{solvente})$:

$$x_{água} = \frac{\left(\frac{100,0}{18,02}\right) mol}{\left(\frac{10,00}{342,3}\right) mol + \left(\frac{100,0}{18,02}\right) mol} = 0,995$$

Calcule a pressão de vapor de $P = x_{solvente} \times P_{puro}$ e a pressão de vapor do solvente puro (Tabela 9.3):

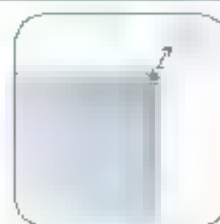
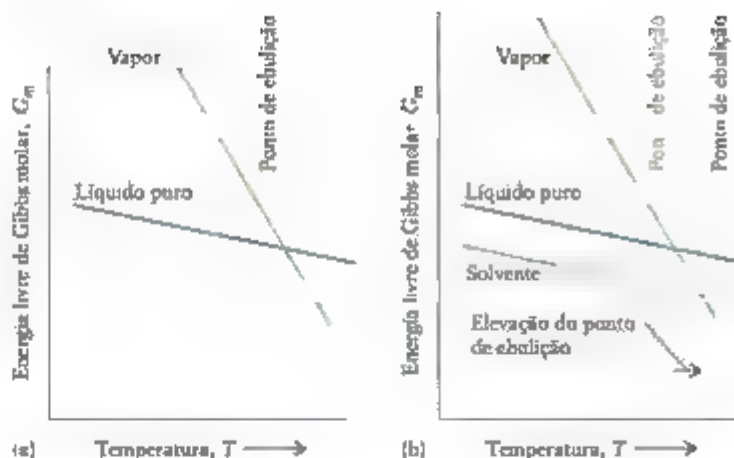
$$P_{água} = \frac{100,0/18,02}{10,00/342,3 + 100,0/18,02} \times 17,54\ Torr$$
$$= 17,45\ Torr$$

Avalie Como esperado, a pressão de vapor é ligeiramente menor do que a da água pura.

FIGURA 9.29 (a) A energia livre de Gibbs molar de um líquido e de seu vapor decrescem com o aumento da temperatura, mas a do vapor decresce mais rapidamente. O vapor é a fase mais estável em temperaturas mais altas do que o ponto de interseção das duas linhas (o ponto de ebulição). (b) Quando um soluto não volátil está presente, a energia livre molar do solvente é abaixada (um efeito da entropia), mas a do vapor permanece inalterada. O ponto de interseção das duas linhas move-se para uma temperatura ligeiramente mais alta.

9.16 Elevação do ponto de ebulição e abaixamento do ponto de congelamento

Como a presença de um soluto não volátil em uma solução abaixa a pressão de vapor do solvente, o ponto de ebulição do solvente aumenta. Este aumento é chamado de **elevação do ponto de ebulição**. A elevação do ponto de ebulição tem a mesma origem do abaixamento da pressão de vapor e também é devido ao efeito do soluto na entropia do solvente.

A Figura 9.29a mostra como as energias livres de Gibbs molares das fases líquido e vapor de um solvente puro variam com temperatura. Podemos entender a forma desses diagramas examinando os seguintes pontos baseados na relação $G_m = H_m - TS_m$.

- Em temperaturas baixas, $G_m \approx H_m$, logo, a linha que representa o G_m do vapor fica bem abaixo da linha do líquido porque a entalpia molar de um vapor é consideravelmente maior do que a do líquido.
- A inclinação da linha é determinada pela entropia molar, S_m. (Lembre-se de que a equação de uma linha reta é y = *intercepto* + *inclinação* × x, aqui x sendo T e a inclinação $-S_m$, negativa.) Como a entropia molar do vapor é muito maior do que a do líquido, a inclinação da linha do vapor cai mais rapidamente do que a do líquido.

Acima do ponto de ebulição, em que a energia livre de Gibbs da fase vapor é mais baixa do que a da fase líquida, o vapor é a fase mais estável. Já vimos que a presença de um soluto na fase líquida do solvente aumenta a entropia do soluto e, portanto (devido novamente a $G_m = H_m - TS_m$), abaixa a energia livre de Gibbs. A Figura 9.29b mostra que as linhas que representam as energias livres da solução líquida e do vapor cruzam-se em uma temperatura mais alta do que no caso do solvente puro e, assim, o ponto de ebulição é mais alto na presença do soluto. O aumento é normalmente muito pequeno e tem pouca importância prática. Uma solução de sacarose 0,1 m em água, por exemplo, ferve em 100,05°C.

De maior importância prática é o **abaixamento do ponto de congelamento**, a diminuição do ponto de congelamento do solvente provocada por um soluto. Por exemplo, a água do mar congela 1°C abaixo da água pura, aproximadamente. As pessoas que vivem em regiões em que o inverno é frio utilizam o abaixamento do ponto de congelamento quando espalham sal nas rodovias e calçadas para fundir o gelo. O sal baixa o ponto de congelamento da água ao formar uma solução salina. No laboratório, os químicos usam esse efeito para avaliar o grau de pureza de um composto sólido: se o composto estiver impuro, seu ponto de fusão é mais baixo do que o valor considerado na literatura. Diz-se comumente que o anticongelante colocado nos motores de veículos é um exemplo de abaixamento do ponto de congelamento: ele é, mas não se trata de um efeito coligativo porque as concentrações são muito elevadas. É melhor pensar que as moléculas de etileno-glicol ($HOCH_2CH_2OH$, o composto ativo comum) se colocam entre as moléculas de água e evitam a formação de gelo.

A Figura 9.30a mostra a variação com a temperatura das energias livres de Gibbs molares padrão das fases líquida e sólida de um solvente puro. A explicação da aparência

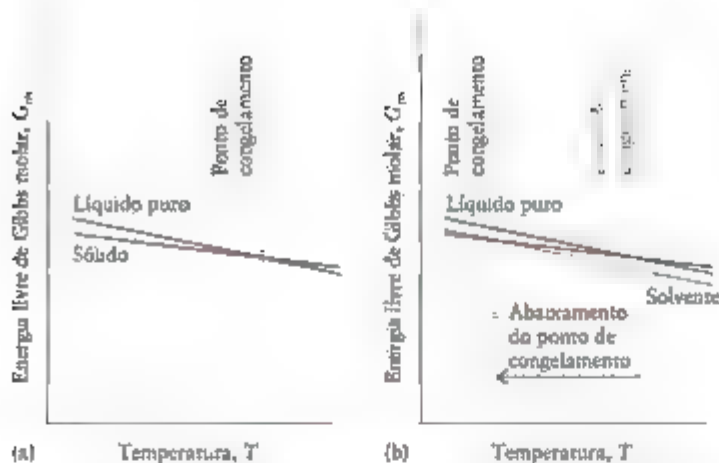



FIGURA 9.30 (a) A energia livre de Gibbs molar de um sólido e de sua fase líquida diminuem quando a temperatura cresce, mas a do líquido diminui um pouco mais abruptamente. O líquido é a fase estável em temperaturas mais altas do que o ponto de interseção das duas linhas. (b) Quando um soluto está presente, a energia livre de Gibbs molar do solvente é abaixada (um efeito de entropia), mas a do sólido se mantém inalterada. O ponto de interseção das linhas move-se para uma temperatura mais baixa.

das linhas é semelhante à do líquido e seu vapor, mas as diferenças e inclinações são menos pronunciadas:

- Em temperaturas baixas, $G_m \approx H_m$, logo, a linha que representa a G_m do líquido fica acima da do sólido (porém não muito, porque as entalpias não são tão diferentes como entre um líquido e um vapor).
- Como a entropia molar do líquido é maior do que a do sólido, a linha do líquido se inclina mais fortemente do que a do sólido (porém não muito, porque as entropias não são tão diferentes como entre um líquido e um vapor).

A fase sólido é a mais estável abaixo do ponto de congelamento, porque nela a energia livre de Gibbs é mais baixa do que na fase líquido. A presença de um soluto na fase líquido do solvente aumenta a entropia do solvente e, consequentemente, abaixa a energia livre de Gibbs (Fig. 9.30b). Entretanto, como o soluto é insolúvel no solvente sólido, a energia livre de Gibbs da fase sólido não se altera. As linhas que representam as energias livres de Gibbs molares das fases líquido e sólido do solvente cruzam-se em uma temperatura mais baixa do que no solvente puro e, assim, o ponto de congelamento é mais baixo na presença do soluto.

Verifica-se, empiricamente, e pode ser justificado termodinamicamente, que o abaixamento do ponto de congelamento de uma solução ideal é proporcional à molalidade do soluto. Para uma solução de não eletrólito,

$$\text{Depressão do ponto de congelamento} = \Delta T_f = k_f \times b_{\text{soluto}} \quad (5a)$$

A constante k_f é chamada de constante do ponto de congelamento do solvente. Ela é diferente para cada solvente e deve ser determinada experimentalmente (Tabela 9.8). O efeito é muito pequeno. Para uma solução 0,1 m em $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) (sacarose), por exemplo, é

$$\text{abaixamento do ponto de congelamento} = (1{,}86\ \text{K·kg·mol}^{-1}) \times (0{,}1\ \text{mol·kg}^{-1}) = 0{,}2\ \text{K}$$

Consequentemente, a água na solução congela em −0,2°C.

TABELA 9.8 Constantes de ponto de ebulição e ponto de congelamento

Solvente	Ponto de congelamento (°C)	k_f (K·kg·mol^{-1})	Ponto de ebulição (°C)	k_b (K·kg·mol^{-1})
acetona	95,35	2,40	56,2	1,71
benzeno	5,5	5,12	80,1	2,53
cânfora	179,8	39,7	204	5,61
tetracloreto de carbono	−23	29,8	76,5	4,95
ciclo-hexano	6,5	20,1	80,7	2,79
naftaleno	80,5	6,94	217,7	5,80
fenol	43	7,27	182	3,04
água	0	1,86	100,0	0,51

Teste 9.12A Use os dados da Tabela 9.8 para determinar em que temperatura congela uma solução 0,20 mol·kg^{-1} do analgésico codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$, em benzeno.

[**Resposta:** 4,5°C]

Teste 9.12B Use os dados da Tabela 9.8 para determinar em que temperatura congela uma solução 0,050 mol·kg^{-1} do inseticida malation, $C_{10}H_{19}O_6PS_2$, em cânfora.

Em uma solução de eletrólito, cada fórmula unitária contribui com dois ou mais íons. O cloreto de sódio, por exemplo, se dissolve para dar íons Na^+ e Cl^-, e ambos os íons contribuem para o abaixamento do ponto de congelamento. Em soluções muito diluídas, os cátions e os ânions contribuem quase independentemente, logo a molalidade total de soluto é duas vezes a molalidade em termos das fórmulas unitárias de NaCl. No lugar da Eq. 5a, podemos escrever

$$\text{depressão do ponto de congelamento} = \Delta T_f = ik_f \times b_{\text{soluto}} \qquad (5b)^*$$

Aqui, i é o **fator i de van't Hoff**, é determinado experimentalmente. Em soluções muito diluídas (menos de cerca de 10^{-3} mol·L^{-1}), quando todos os íons são independentes, $i = 2$ para sais do tipo MX, como NaCl, e $i = 3$ para sais do tipo MX_2, como $CaCl_2$, e assim por diante. Para soluções diluídas de não eletrólitos, $i = 1$. O fator i é tão irregular, porém, que é melhor limitar os tratamentos quantitativos do abaixamento do ponto de congelamento às soluções de não eletrólitos. Até mesmo essas soluções devem ser diluídas o suficiente para terem comportamento aproximadamente ideal.

O fator i pode ser usado na determinação do grau de ionização de uma substância em solução. Por exemplo, em solução diluída, HCl tem um fator i igual a 1 em tolueno e 2 em água. Esses valores sugerem que HCl retém a forma molecular no tolueno, mas está totalmente desprotonado em água (a desprotonação, isto é, a perda de um próton de um ácido, foi descrita na Seção J). A força de um ácido fraco em água pode ser estimada dessa maneira. Em uma solução de um ácido fraco em água que está 5% desprotonado, 5% das moléculas de ácido perderam seus prótons, cada molécula desprotonada produz dois íons e $i = 0{,}95 + (0{,}05 \times 2) = 1{,}05$.

Como a pressão de vapor de um solvente diminui com a presença de um soluto, a elevação do ponto de ebulição de um solvente por um soluto pode ser expressa por uma equação semelhante à Eq. 5b:

$$\text{Elevação do ponto de ebulição: } \Delta T_b = ik_b \times b_{\text{soluto}} \qquad (5c)$$

Os valores de k_b, alguns dos quais estão listados na Tabela 9.8, devem ser determinados experimentalmente. Embora seja útil saber que o ponto de ebulição depende da concentração, esta relação é muito pouco usada porque seu efeito é tão pequeno que é difícil de medir.

A crioscopia é a determinação da massa molar de um soluto pela medida do abaixamento do ponto de congelamento que ele provoca quando está dissolvido em um solvente. A cânfora é frequentemente usada como solvente para compostos orgânicos porque tem constante de ponto de congelamento grande, assim, os solutos provocam um significativo abaixamento do ponto de congelamento. Esse procedimento, porém, é raramente usado nos laboratórios modernos, porque técnicas como a espectrometria de massas dão resultados mais confiáveis (veja a Técnica Principal 6, que segue o Capítulo 18). O procedimento está descrito na Caixa de Ferramentas 9.2 no final da Seção 9.17.

A presença de um soluto abaixa o ponto de congelamento de um solvente. Se o soluto não é volátil, o ponto de ebulição aumenta. O abaixamento do ponto de congelamento pode ser usado para calcular a massa molar do soluto. Se o soluto for um eletrólito, a extensão de sua dissociação, ou (para um ácido) a desprotonação, também deve ser levada em conta.

9.17 Osmose

A **osmose** é o fluxo de solvente através de uma membrana para uma solução mais concentrada. O fenômeno pode ser demonstrado em laboratório separando-se uma solução e o solvente puro com uma **membrana semipermeável**, uma membrana que só permite a passagem de certos tipos de moléculas ou íons (Fig. 9.31). O acetato de celulose, por exemplo, permite a passagem de moléculas de água, mas não a de moléculas de soluto ou

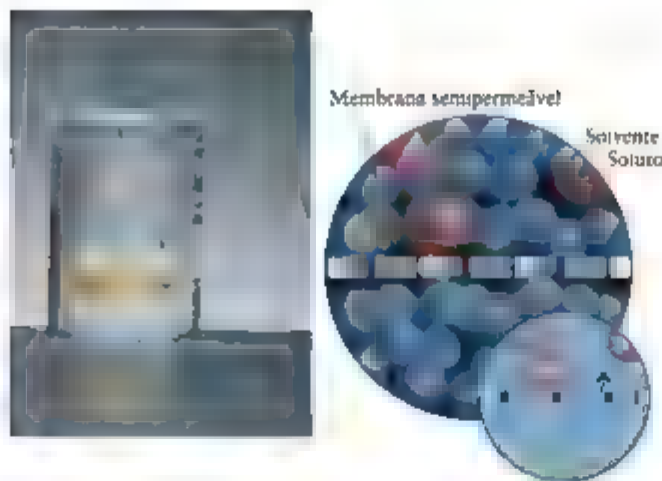



FIGURA 9.31 Uma experiência para ilustrar a osmose. Inicialmente, o tubo continha uma solução de sacarose e o bécher, água pura a altura inicial dos dois líquidos era a mesma. Na etapa mostrada aqui, a água passou para a solução, através da membrana, por osmose e o nível de solução no tubo subiu acima do nível da água pura. A expansão maior mostra as moléculas do solvente puro (abaixo da membrana) que tendem a se juntar às moléculas da solução (acima da membrana), porque a presença das moléculas de soluto aumenta a desordem. A expansão menor mostra só as moléculas do soluto. A seta amarela mostra a direção do fluxo de moléculas do solvente

de íons, com suas camadas de moléculas de água de hidratação volumosas. Inicialmente, as alturas da solução e do solvente puro, mostradas na ilustração, são as mesmas. Porém, o nível da solução que está dentro do tubo começa a subir com a passagem de solvente puro pela membrana para a solução. No equilíbrio, a pressão exercida pela coluna de solução é suficientemente grande para que o fluxo de moléculas através da membrana seja o mesmo nas duas direções, tornando zero o fluxo total. A pressão necessária para deter o fluxo de solvente é chamada de **pressão osmótica**, Π (a letra grega maiúscula pi). Quanto maior for a pressão osmótica, maior será a altura da solução necessária para reduzir o fluxo a zero.

A pressão exercida por uma coluna vertical de líquido é proporcional à sua altura, veja a Eq. 2 na Seção 4.2

A vida depende da osmose, que é a mais importante das propriedades coligativas. As paredes das células biológicas agem como membranas semipermeáveis que permitem a passagem de água, de moléculas pequenas e de íons hidratados (Fig. 9.32). Elas bloqueiam, porém, a passagem das enzimas e das proteínas que foram sintetizadas dentro da célula. A diferença das concentrações de soluto dentro e fora de uma célula dá origem a uma pressão osmótica e a água passa para a solução mais concentrada no interior da célula, levando moléculas pequenas de nutrientes. Esse influxo de água também mantém a célula túrgida (inchada). Quando a provisão de água é cortada, a turgidez se perde e a célula fica desidratada. Em uma planta, essa desidratação se manifesta como murchidão. A carne salgada é preservada do ataque bacteriano pela osmose. Neste caso, a solução concentrada de sal desidrata — e mata — as bactérias, fazendo a água fluir para fora delas.

Como a osmose é uma propriedade termodinâmica, podemos esperar que ela se relacione às variações de entalpia e entropia provocadas pelo soluto: o solvente flui até que sua energia livre de Gibbs seja a mesma nos dois lados da membrana. Já vimos várias vezes que um soluto reduz a energia livre de Gibbs molar da solução, que fica abaixo da energia livre molar do solvente puro, e o solvente, assim, tem tendência a passar para a solução (Fig. 9.33).

(a)

(b)

(c)

FIGURA 9.32 (a) As células vermelhas do sangue precisam estar em uma solução com a concentração correta de soluto para funcionar adequadamente. (b) Quando a solução está muito diluída, a água penetra e elas estouram. (c) Quando a solução está muito concentrada, a água sai e elas murcham.

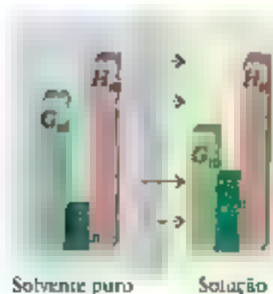



FIGURA 9.33 À esquerda da membrana semipermeável está o solvente puro com a entalpia molar, a entropia e a energia livre de Gibbs características. À direita, está a solução. A energia livre de Gibbs molar do solvente é mais baixa na solução (um efeito de entropia); logo existe a tendência espontânea de o solvente fluir para a solução.

O mesmo van't Hoff responsável pelo fator i mostrou que a pressão osmótica de uma solução de não eletrólito está relacionada com a molaridade, c, do soluto na solução:

$$\Pi = iRTc_{\text{soluto}} \qquad (6)^*$$

em que i é o fator i (Seção 9.16), R é a constante dos gases e T é a temperatura. Essa expressão é agora conhecida como **equação de van't Hoff**. Note que a pressão osmótica depende somente da temperatura e da concentração molar total do soluto. Ela não depende das identidades do soluto e do solvente. Entretanto, em uma aparelhagem como a da Fig. 9.31, a altura da coluna de solvente depende do solvente, porque ela depende de sua densidade (Fig. 9.34).

A equação de van't Hoff é usada para determinar a massa molar do soluto a partir de medidas da pressão osmótica. Essa técnica, chamada de **osmometria**, envolve a determinação da pressão osmótica de uma solução cuja concentração em massa de soluto é conhecida e a massa molar, desconhecida. Se conhecemos a massa de soluto em um dado volume de solução e determinamos a quantidade de soluto naquele volume usando a pressão osmótica para determinar a molaridade, então podemos obter a massa molar dividindo a massa pela quantidade ($M = m/n$). A osmometria é muito sensível, até mesmo em baixas concentrações, e é comumente usada na determinação de massas molares muito grandes, como as de polímeros.

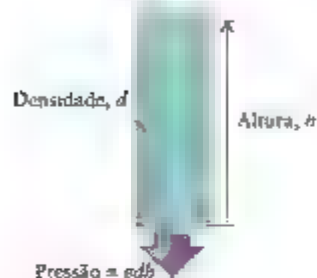



FIGURA 9.34 A pressão na base de uma coluna de fluido é igual ao produto da aceleração da queda livre, g, a densidade do líquido, d, e a altura da coluna, h.

Teste 9.13A Qual é a pressão osmótica de uma solução 0,0100 M de $KCl(aq)$ em 298 K? (Suponha $i = 2$.)

[*Resposta:* 0,489 atm]

Teste 9.13B Qual é a pressão osmótica de uma solução 0,120 M de sacarose em 298 K?

CAIXA DE FERRAMENTAS 9.2 Como usar as propriedades coligativas para determinar a massa molar

BASE CONCEITUAL

O abaixamento do ponto de congelamento e a geração de pressão osmótica dependem da concentração total de partículas de soluto. Portanto, o uso das propriedades coligativas para determinar a quantidade de soluto presente, sabendo sua massa, permite obter a massa molar do soluto.

PROCEDIMENTO

1. Crioscopia

Etapa 1 Converta o abaixamento observado no ponto de congelamento, ΔT_f, em molalidade do soluto, b, escrevendo a Eq. 5b na forma

$$b_{\text{soluto}} = \frac{\Delta T_f}{ik_f}$$

Obtenha a constante do ponto de congelamento na Tabela 9.8.

Etapa 2 Calcule a quantidade de soluto, n_{soluto} (em mols), na amostra multiplicando a molalidade pela massa de solvente, m_{solvente} (em quilogramas):

$$n_{\text{soluto}} = b_{\text{soluto}} \times m_{\text{solvente}}$$

Etapa 3 Determine a massa molar do soluto dividindo a massa do soluto, m_{soluto} (em gramas), pela quantidade em mols obtida (etapa 2).

$$M_{\text{soluto}} = \frac{m_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}}}$$

O Exemplo 9.9 ilustra este procedimento.

2. Osmometria

Etapa 1 Converta a pressão osmótica observada em molaridade do soluto (c, não molalidade) escrevendo a Eq. 6 na forma

$$c_{\text{soluto}} = \Pi/iRT$$

Em alguns casos, pode ser necessário calcular a pressão osmótica a partir da altura, h, da solução (em um aparelho como o da Fig. 9.31) usando $\Pi = gdh$, em que d é a densidade da solução e g é a aceleração da queda livre (veja no final do livro).

Etapa 2 Como a molaridade é definida como $c_{\text{soluto}} = n_{\text{soluto}}/V$, em que n_{soluto} é a quantidade de soluto (em mols) e V é o volume da solução (em litros), calcule a quantidade de soluto a partir de

$$n_{\text{soluto}} = c_{\text{soluto}} \times V$$

Etapa 3 Determine a massa molar do soluto dividindo a massa do soluto, m_{soluto} (em gramas), pela quantidade (etapa 2), como no procedimento da crioscopia.

O Exemplo 9.10 ilustra este procedimento.

EXEMPLO 9.9

Determinação da massa molar por crioscopia

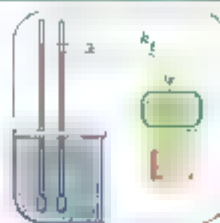
A adição de 0,24 g de enxofre a 100. g de tetracloreto de carbono abaixa o ponto de congelamento do solvente em 0,28°C. Quais são a massa molar e a fórmula molecular do enxofre?

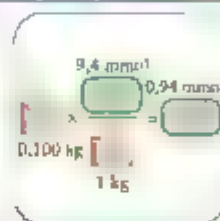
Antecipe Você provavelmente já sabe que o enxofre forma moléculas de S_8 de estrutura coroa.

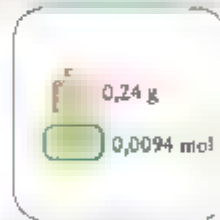
PLANEJE Siga o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 9.2 para a crioscopia. O enxofre não é um eletrólito, logo $i = 1$.

RESOLVA

Etapa 1 Suponha que $i = 1$. Calcule, então, a molalidade do soluto a partir de $b_{soluto} = \Delta T/ik_f$.

$$b_{soluto} = \frac{0,28\ \text{K}}{29,8\ \text{K·kg·mol}^{-1}} = \frac{0,28}{29,8}\ \text{mol·kg}^{-1}$$

Etapa 2 Calcule a quantidade de soluto presente a partir de $n_{soluto} = b_{soluto} \times m_{solvente}$.

$$n(S_x) = (0,100\ \text{kg}) \times \frac{0,28}{29,8}\ \text{mol·kg}^{-1} = \frac{0,100 \times 0,28}{29,8}\ \text{mol}$$

Etapa 3 Determine a massa molar do soluto a partir de $M_{soluto} = m_{soluto}/n_{soluto}$.

$$M(S_x) = \frac{0,24\ \text{g}}{(0,100 \times 0,28/29,8)\ \text{mol}} = 2,6 \times 10^2\ \text{g·mol}^{-1}$$

Use a massa molar do enxofre atômico (32,07 g·mol⁻¹) para determinar x na fórmula molecular S_x.

$$x = \frac{2,6 \times 10^2\ \text{g·mol}^{-1}}{32,1\ \text{g·mol}^{-1}} = 8,1$$

Avalie O enxofre elementar é mesmo formado por moléculas S_8.

Teste 9.14A Quando 250. mg de eugenol, o composto responsável pelo odor do óleo de cravo-da-índia, foram acrescentados a 100. g de cânfora, o ponto de congelamento desta última abaixou 0,62°C. Calcule a massa molar do eugenol.

[***Resposta:*** $1,6 \times 10^2$ g·mol⁻¹ (real: 164,2 g·mol⁻¹)]

Teste 9.14B Quando 200. mg de linalool, um composto perfumado extraído do óleo de canela do Ceilão, foram adicionados a 100. g de cânfora, o ponto de congelamento desta última abaixou 0,51°C. Qual é a massa molar do linalool?

EXEMPLO 9.10

Uso da osmometria na determinação da massa molar

A pressão osmótica devido ao 2,20 g de polietileno (PE) dissolvido no benzeno necessário para produzir 100,0 mL de solução foi $1,10 \times 10^{-2}$ atm, em 25°C. Calcule a massa molar média do polímero. Ele não é um eletrólito.

Continua →

EXEMPLO 9.10 *Continuação*

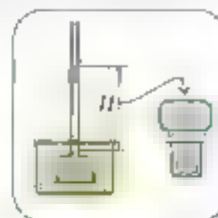
Antecipe Como muitos átomos formam as moléculas de polímero, podemos esperar uma massa molar elevada.

PLANEJE Use o procedimento recomendado para a osmometria na Caixa de Ferramentas 9.2. Como o polietileno não é um eletrólito, $i = 1$. Use R nas unidades adequadas, neste caso, litros e atmosferas.

RESOLVA

Etapa 1 De $c_{soluto} = \Pi/iRT$

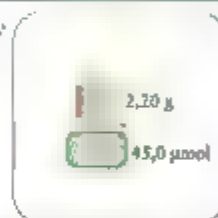
$$c = \frac{1{,}10 \times 10^{-2}\ \text{atm}}{(0{,}0821\ \text{L·atm·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}$$

$$= \frac{1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol·L}^{-1} (= 4{,}50 \times 10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1})$$

Etapa 2 Encontre a quantidade de moléculas na solução a partir de $n_{soluto} = c_{soluto} \times V$.

$$n(\text{PE}) = \left(\frac{1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol·L}^{-1}\right) \times (0{,}100\ \text{L})$$

$$= \frac{(1{,}10 \times 10^{-2}) \times 0{,}100}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol} (= 4{,}50 \times 10^{-5}\ \text{mol})$$

Etapa 3 Encontre a massa molar a partir de $M_{soluto} = m_{soluto}/n_{soluto}$.

$$M(\text{PE}) = \frac{2{,}20\ \text{g}}{\dfrac{(1{,}10 \times 10^{-2}) \times 0{,}100}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol}} = 4{,}89 \times 10^{4}\ \text{g·mol}^{-1}$$

Avalie Registramos essa massa molar como 48,9 kg·mol^{-1}. Como esperado, a massa molar é muito grande.

Teste 9.15A A pressão osmótica de 3,0 g de poliestireno dissolvido no benzeno necessário para produzir 150. mL de solução foi 1,21 kPa, em 25°C. Calcule a massa molar média da amostra de poliestireno.

[*Resposta:* 41 kg·mol^{-1}]

Teste 9.15B A pressão osmótica de 1,50 g de poli(metacrilato de metila) dissolvido no metil-benzeno necessário para produzir 175 mL de solução foi 2,11 kPa, em 20°C. Calcule a massa molar média da amostra de poli(metacrilato de metila).

Na **osmose reversa**, uma pressão maior do que a pressão osmótica é aplicada do lado da solução na membrana semipermeável. A aplicação de pressão aumenta a velocidade com que as moléculas de solvente deixam a solução e, assim, inverte o fluxo de solvente, forçando as moléculas do solvente a fluírem da solução para o solvente puro. A osmose reversa é usada para remover sais da água do mar e produzir água potável e para a irrigação. A água é quase literalmente empurrada para fora da solução salgada através da membrana. O desafio tecnológico é fabricar novas membranas que sejam fortes o bastante para resistir a pressões altas e que não entupam facilmente. As indústrias usam membranas de acetato de celulose em pressões de até 70 atm.

Ponto para pensar: A osmose reversa usa muita energia. Por quê?

Osmose é o fluxo de solvente através de uma membrana semipermeável para uma solução. A pressão osmótica é proporcional à concentração molar do soluto na solução. A osmometria é usada para determinar a massa molar de polímeros e macromoléculas naturais. A osmose reversa é usada na purificação de água.

MISTURAS BINÁRIAS LÍQUIDAS

As próximas três seções deste capítulo examinam como a pressão de vapor varia com a composição quando ambos os componentes de uma mistura são voláteis e como essa informação pode ser usada para separá-los por destilação. A destilação, que encontramos pela primeira vez na Seção G, é usada para separar os muitos compostos do petróleo e para purificar combustíveis alternativos, como o etanol e o metanol.

9.18 Pressão de vapor de uma mistura binária líquida

Imagine uma mistura binária ideal de dois líquidos voláteis, A e B. Poderíamos ter, por exemplo, A como benzeno, C_6H_6, e B como tolueno (metil-benzeno, $C_6H_5CH_3$), porque esses dois compostos têm estruturas moleculares semelhantes e formam soluções quase ideais. Como a mistura pode ser tratada como ideal, cada componente tem a pressão de vapor dada pela lei de Raoult:

$$P_A = x_A(l)P_A^* \qquad P_B = x_B(l)P_B^*$$

Nessas equações, $x_A(l)$ é a fração molar de A na mistura líquida e P_A^* é a pressão de vapor de A puro. Igualmente, $x_B(l)$ é a fração molar de B no líquido e P_B^* é a pressão de vapor de B puro. A lei de Dalton das pressões parciais (Seção 4.8) afirma que a pressão total do vapor é a soma das duas pressões parciais (Fig. 9.35):

$$P = P_A + P_B = x_A(l)P_A^* + x_B(l)P_B^*$$

Portanto, podemos calcular a pressão de vapor de uma mistura de dois líquidos voláteis se conhecemos as pressões de vapor de cada um deles na temperatura de interesse e suas frações molares na mistura.

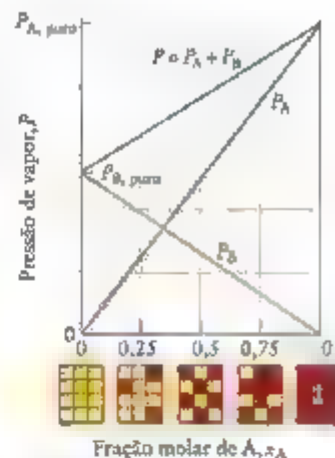



FIGURA 9.35 A pressão de vapor dos dois componentes de uma mistura binária ideal obedece à lei de Raoult. A pressão de vapor total é a soma das duas pressões de vapor parciais (lei de Dalton). Os pequenos retângulos abaixo do gráfico representam a fração molar de A (quadrados vermelhos).

EXEMPLO 9.11

Predição da pressão de vapor de uma mistura de dois líquidos

Qual é a pressão de vapor de cada componente, em 25°C, e a pressão de vapor total de uma mistura na qual um terço das moléculas são benzeno (logo, $x_{benzeno}(l) = 1/3$ e $x_{tolueno}(l) = 2/3$)? As pressões de vapor do benzeno e do tolueno, em 25°C, são 94,6 e 29,1 Torr, respectivamente.

Antecipe A pressão de vapor da mistura estará entre os valores dos dois líquidos puros, mais próximo do componente mais abundante, neste caso, tolueno. Logo, devemos esperar um valor entre 29 e 35 Torr, mais próximo de 29 Torr.

PLANEJE Use a lei de Raoult para calcular a pressão de vapor de cada componente e, depois, a lei de Dalton para calcular a pressão de vapor total.

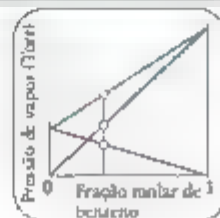
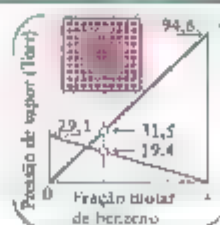
RESOLVA

Use a lei de Raoult na forma $P_A = x_A(l)P_A^*$ e $P_B = x_B(l)P_B^*$

$$P_{benzeno} = \tfrac{1}{3} \times 94{,}6 \text{ Torr} = 31{,}5 \text{ Torr}$$

$$P_{tolueno} = \tfrac{2}{3} \times 29{,}1 \text{ Torr} = 19{,}4 \text{ Torr}$$

Da lei de Dalton, $P = P_A + P_B$

$$P_{total} = 31{,}5 + 19{,}4 \text{ Torr} = 50{,}9 \text{ Torr}$$

Continua →

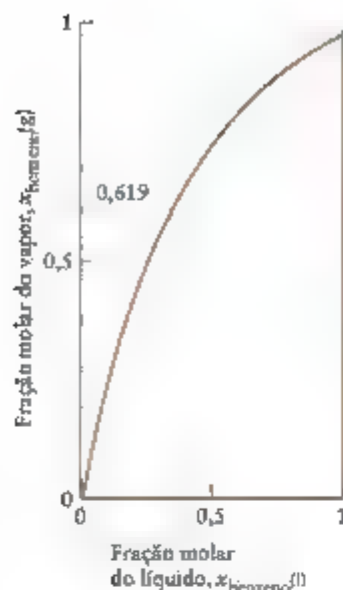



FIGURA 9.36 Composição do vapor em equilíbrio com uma mistura de dois líquidos voláteis (no caso, benzeno e tolueno) e sua variação de acordo com a composição do líquido. Note que o vapor é mais rico no componente mais volátil (benzeno) do que a mistura líquida em todas as composições do líquido. Por exemplo, quando a fração molar de benzeno é 0,333 no líquido, no vapor é 0,619.

Avalie Como esperado, a pressão de vapor da mistura fica mais perto da do tolueno do que da do benzeno.

Teste 9.16A Qual é a pressão de vapor total, em 25°C, de uma mistura de 3,00 mols de C_6H_6(benzeno) e 2,00 mols de $C_6H_5CH_3$(tolueno)?

[***Resposta:*** 68,4 Torr]

Teste 9.16B Qual é a pressão de vapor total, em 25°C, de uma mistura de massas iguais de benzeno e tolueno?

O vapor da mistura é mais rico no componente mais volátil (o componente com a maior pressão de vapor) do que o líquido. O benzeno, por exemplo, é mais volátil do que o tolueno, logo podemos esperar que o vapor em equilíbrio com a mistura líquida seja mais rico em benzeno do que o líquido. Se pudéssemos expressar a composição do vapor, em termos da composição do líquido, poderíamos confirmar que o vapor é mais rico do que o líquido no componente mais volátil.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para expressar a composição do vapor em equilíbrio com a fase líquida de uma mistura binária líquida, temos de observar, primeiramente, que a definição de pressão parcial ($P_A = x_A P$, para o componente mais volátil) e a lei de Dalton ($P = P_A + P_B$) nos permitem descrever a composição do vapor de uma mistura de líquidos, A e B, em termos das pressões parciais dos componentes:

$$x_A(g) = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

e igualmente para x_B, vapor. Podemos expressar a pressão de vapor dos componentes e a pressão total em termos da composição do líquido (usando a lei de Raoult):

$$x_A(g) = \frac{x_A(l)P_A^*}{x_A(l)P_A^* + x_B(l)P_B^*} = \frac{x_A(l)P_A^*}{x_A(l)P_A^* + (1 - x_A(l))P_B^*}$$

No último termo usamos $x_B = 1 - x_A$. Essa expressão relaciona a composição do vapor (em termos da fração molar de A no vapor) de uma mistura binária com a composição do líquido (em termos da fração molar de A no líquido). A Figura 9.36 mostra o resultado para o benzeno e o tolueno, e vemos que $x_{benzeno}(g) > x_{benzeno}(l)$, como antecipamos.

EXEMPLO 9.12

Predição da composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida binária

Encontre a fração molar do benzeno, em 25°C, no vapor de uma solução de benzeno em tolueno no qual um terço das moléculas do líquido são de benzeno. Veja o Exemplo 9.11 para os dados.

Antecipe Como o benzeno é mais volátil do que o tolueno, devemos esperar que o vapor seja mais rico em benzeno do que o líquido.

RESOLVA

De $x_A(g) = x_A(l)P_A^*/\{x_A(l)P_A^* + (1 - x_B(l))P_B^*\}$,

$$x_{benzeno}(g) = \frac{0,333 \times 94,6 \text{ Torr}}{0,333 \times 94,6 \text{ Torr} + (1 - 0,333) \times 29,1 \text{ Torr}}$$

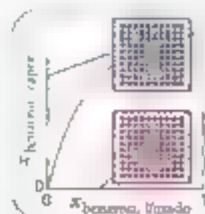
$$= 0,619$$

Avalie Como esperado, o vapor é mais rico em benzeno do que o líquido. Na verdade, a fração molar do benzeno no vapor é quase o dobro da fração molar no líquido, como se vê na Fig. 9.36.

FIGURA 9.39 Ilustração esquemática do processo de destilação fracionada. A temperatura da coluna diminui de acordo com a altura. A condensação e a fervura usadas na Fig. 9.38 ocorrem em posições cada vez mais altas na coluna. O componente menos volátil volta ao frasco que está embaixo da coluna de fracionamento e o componente mais volátil escapa pelo topo, condensa e é coletado.

Se a amostra original é constituída por vários líquidos voláteis, os componentes aparecem no destilado, sucessivamente, em uma série de **frações**, ou amostras de destilado, que fervem em determinados intervalos de temperatura. Colunas de fracionamento gigantescas são usadas na indústria para separar misturas complexas, como o petróleo cru (Fig. 9.40). Nós usamos as frações voláteis na forma de gás natural (ferve abaixo de 0°C), gasolina (ferve na faixa de 30°C a 200°C) e querosene (de 180°C a 325°C). As frações menos voláteis são usadas como óleo diesel (acima de 275°C). O resíduo que permanece depois da destilação é usado na forma de asfalto em rodovias.

Os líquidos voláteis podem ser separados por destilação fracionada. O líquido e o vapor estão em equilíbrio em cada ponto da coluna de fracionamento, mas as suas composições variam com a altura. Como resultado, o componente cujo ponto de ebulição é menor pode ser removido do topo da coluna antes que o próximo componente de ponto de ebulição mais baixo destile.

9.20 Azeótropos

A maior parte das misturas de líquidos não é ideal, logo suas pressões de vapor não seguem a lei de Raoult (Fig. 9.41). Nestes casos, as curvas de temperatura-composição são determinadas experimentalmente pela análise do vapor (com frequência, após sua condensação). A direção do desvio da lei de Raoult pode ser correlacionada com a **entalpia de mistura**, ΔH_{mist}, a diferença de entalpia entre a mistura e os componentes puros. A entalpia de mistura do etanol com o benzeno é positiva — o processo de mistura é endotérmico porque as interações entre as moléculas de etanol e benzeno são menos favoráveis do que a interação entre as moléculas dos líquidos puros — e essa mistura tem pressão de vapor maior do que o predito pela lei de Raoult (um desvio positivo). A entalpia da mistura da acetona com o clorofórmio é negativa — o processo de mistura é exotérmico porque as interações entre as moléculas de acetona e clorofórmio são mais favoráveis do que a interação entre as moléculas de acetona ou clorofórmio — e essa mistura tem pressão de vapor menor do que o predito pela lei de Raoult (um desvio negativo).

A entalpia de mistura, ΔH_{mist}, de dois líquidos é igual à entalpia da dissolução, ΔH_{sol}, de um líquido no outro, mas o primeiro termo é mais comumente usado.

FIGURA 9.40 A altura desta coluna de fracionamento em uma refinaria de petróleo ajuda a obter uma boa separação dos componentes do petróleo.

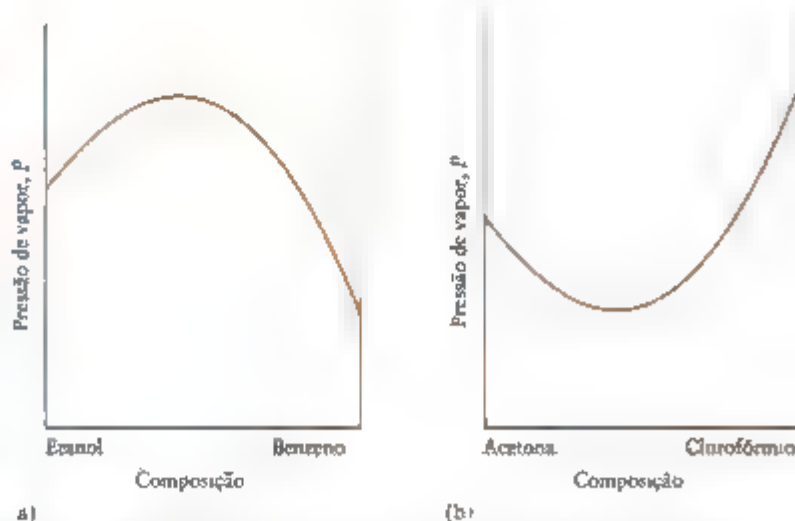



FIGURA 9.41 Ilustração da variação da pressão de vapor de uma mistura de (a) etanol e benzeno, e (b) acetona e clorofórmio. Note que a mistura na parte (a) mostra uma pressão de vapor máxima, isto é, um desvio positivo da lei de Raoult. A mistura na parte (b) mostra um mínimo, isto é, um desvio negativo da lei de Raoult.

FIGURA 9.42 Diagrama temperatura-composição de um azeótropo de ponto de ebulição mínimo, como etanol e benzeno. Quando essa mistura é separada por destilação fracionada, a mistura azeotrópica mais volátil é obtida como o destilado inicial.

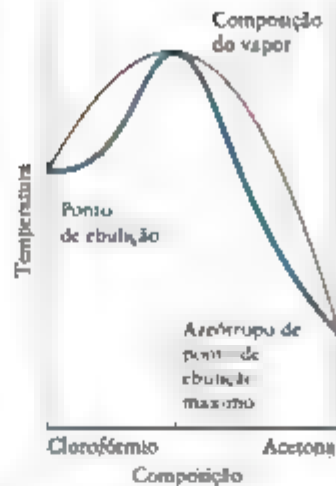



FIGURA 9.43 O diagrama temperatura-composição de um azeótropo de ponto de ebulição máximo, como acetona e clorofórmio. Quando essa mistura é separada por destilação fracionada, a mistura azeotrópica menos volátil fica no frasco.

Desvios da lei de Raoult podem tornar difícil a separação completa de líquidos por destilação. Os diagramas de temperatura-composição de misturas de etanol com benzeno e de acetona com clorofórmio mostram por quê. Um desvio positivo da lei de Raoult significa que as forças atrativas entre soluto e solvente são menores do que entre as moléculas dos componentes puros. Como resultado, o ponto de ebulição da mistura é menor do que o predito pela lei de Raoult. Para alguns pares de componentes, o ponto de ebulição da mistura é, na realidade, mais baixo do que o ponto de ebulição de qualquer dos constituintes (Fig. 9.42). Uma mistura na qual a temperatura de ebulição mais baixa é inferior à dos componentes puros é chamada de **azeótropo de ponto de ebulição mínimo**. Os componentes não podem ser separados por destilação: em uma destilação fracionada, a mistura com a composição do azeótropo ferve primeiro, não o líquido puro mais volátil.

O nome "azeótropo" vem das palavras gregas que significam "fervendo sem mudança".

O comportamento oposto é encontrado na mistura de acetona com clorofórmio (Fig. 9.43). Esse **azeótropo de ponto de ebulição máximo** ferve em temperatura mais alta do que qualquer constituinte, e é a última fração a ser coletada, não o líquido puro menos volátil. A redução da pressão de vapor resulta do fato de que, embora nenhuma das moléculas forme ligações hidrogênio no estado puro, o átomo de hidrogênio, parcialmente positivo na molécula de clorofórmio, muito polar, pode formar ligações hidrogênio com o átomo de oxigênio, parcialmente negativo na molécula de acetona.

As soluções em que as forças intermoleculares são mais fortes na solução do que nos componentes puros têm desvios negativos da lei de Raoult. Elas formam, com frequência, azeótropos de ponto de ebulição máximo. As soluções em que as forças intermoleculares são mais fracas na solução do que nos componentes puros têm desvios positivos da lei de Raoult. Elas formam, com frequência, azeótropos de ponto de ebulição mínimo.

IMPACTO NA BIOLOGIA E NOS MATERIAIS

A complexidade e a versatilidade dos materiais produzidos na Natureza dão inveja aos cientistas. Nós estamos somente começando a poder criar materiais com a estrutura porosa mas resistente dos ossos ou a resistência e flexibilidade do fio da teia das aranhas (Seção 19.13). Certos materiais, porém, não são resistentes: eles são macios e flexíveis. Estes materiais, alguns dos quais descreveremos nas próximas duas seções, são também importantes na indústria e na medicina, e alguns são imprescindíveis à vida.

Conjuntos ("clusters") de átomos de metal podem formar suspensões coloidais. Conjuntos de cobre, prata e ouro em vidro são responsáveis pelas cores vívidas dos vidros de catedrais medievais (Fig. 9.46). Até mesmo suspensões de conjuntos de metais são conhecidas (Fig. 9.47).

Muitos precipitados, como o $Fe(OH)_3$, formam inicialmente suspensões coloidais. As pequenas partículas não precipitam devido ao **movimento browniano**, o movimento que as partículas adquirem ao serem continuamente bombardeadas por moléculas de solvente. O sol é ainda estabilizado pela adsorção de íons na superfície das partículas. Os íons atraem uma camada de moléculas de água que impede que as partículas se aglutinem.

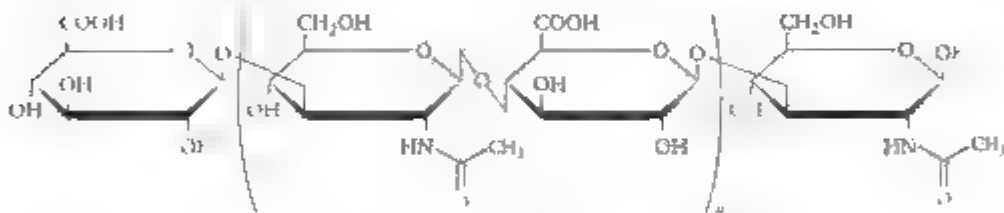
Os coloides são suspensões de partículas geralmente muito pequenas para serem vistas com um microscópio, mas suficientemente grandes para espalhar a luz.

FIGURA 9.47 A estabilidade de coloides é ilustrada por este líquido violeta, formado pelo metal ouro, que sobreviveu desde que foi preparado por Michael Faraday em 1857.

9.22 Materiais bioderivados e biomiméticos

Os materiais biodervados são retirados de materiais naturais de seres vivos ou resultantes de sua transformação. Exemplos são pastilhas de empacotamento feitas de milho e soja, ácido polilático (um polímero usado em embalagens plásticas) e vários tipos de fármacos.

Um exemplo de material farmacêutico coloidal biodervado é o ácido hialurônico (5). Este composto ocorre naturalmente no organismo, em que é um componente do fluido que lubrifica as juntas e tem papel importante no reparo de tecidos, em especial a pele. Como as moléculas de ácido hialurônico contêm muitos grupos —OH, elas formam ligações hidrogênio com a água e tornam-se um coloide. Como resultado, quando elas se movem pelo corpo, carregam consigo um grande número de moléculas de água.

COOH, OH, OH, OH, CH₂OH, OH, HN, CH₃, O, COOH, OH, OH, CH₂OH, HN, CH₃, n

5 Ácido hialurônico

Esta propriedade faz com que o ácido hialurônico seja útil nas regiões do organismo que precisam de lubrificação, como as juntas, e na cura de feridas e tecidos conjuntivos (Fig. 9.48). O ácido hialurônico é muito usado na medicina esportiva para reduzir a inflamação e atuar na cura de lesões nas juntas. Como o ácido hialurônico é facilmente metabolizado no estômago, ele deve ser injetado na região em que é necessário.

Os materiais biomiméticos são copiados de materiais naturais. Géis de polímeros flexíveis (Capítulo 19) copiados de membranas e tecidos naturais são materiais biomiméticos com propriedades notáveis. Alguns podem nadar como pequenos vermes nanométricos, outros podem pulsar em um ritmo próprio e outros, ainda, respondem a certos estímulos como se estivessem vivos.

Sistemas para transporte de fármacos podem ser feitos a partir de cristais líquidos (Seção 5.15). Surfactantes chamados de *fosfolipídeos* são encontrados em gorduras e formam as membranas das células vivas. Estas moléculas são cristais líquidos semelhantes a detergentes (Seção 9.9). As membranas das células vivas são camadas duplas de moléculas de fosfolipídeos que se alinham, com as caudas de hidrocarboneto apontando para o interior da membrana e as cabeças polares apontando para a superfície. Esta estrutura separa o conteúdo das células do fluido intercelular. É possível forçar os fosfolipídeos a formar membranas artificiais que se fecham para formar pequenos sacos, chamados de *lipossomos*, que são muito menores do que as células vivas (veja a Fig. 9.45). Se os lipossomos se formam em uma solução que contém um fármaco, algumas moléculas do fármaco ficam encapsuladas. Este comportamento levou ao estudo de lipossomos como um veículo para o transporte de drogas em diferentes órgãos e regiões do corpo (Quadro 9.1).

Materiais biomiméticos são copiados de materiais biológicos existentes na natureza.

FIGURA 9.48 O ácido hialurônico tem a consistência de um gel macio. Ele absorve água facilmente e se liga com as proteínas da pele, o que o torna útil no tratamento de feridas e lesões nas juntas.

QUADRO 9.1 Fronteiras da química: Liberação de fármacos

O fornecimento de fármacos para aliviar as fortes dores causadas por doenças e males crônicos ou para administrar benefícios como a terapia de reposição hormonal é difícil porque os fármacos ingeridos perdem boa parte de sua potência nas condições agressivas características do sistema digestivo. Além disso, eles se distribuem por todo o organismo em vez de se concentrar onde desejado e os efeitos colaterais podem ser importantes. Recentemente, porém, foram desenvolvidas técnicas de liberação de fármacos de forma gradual, no local exato do corpo em que eles devem atuar e, até mesmo, no momento exato em que eles são necessários.

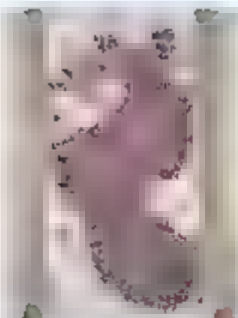
Os *adesivos de pele* são um exemplo. O fármaco se mistura ao adesivo em contato com a pele, que é capaz de absorver rapidamente muitos produtos químicos e, portanto, também fármacos como nitroglicerina (para doenças cardíacas), derivados de morfina (para dores muito fortes e constantes), estrogênio (para terapia de reposição hormonal) ou nicotina (para diminuir os sintomas que ocorrem quando alguém para de fumar).

Exemplos de implantes usados para inserir células vivas no organismo. As células produzem continuamente enzimas, hormônios ou fármacos contra a dor necessários para o organismo. Com frequência, coloca-se um fio, fino e longo, de plástico no implante para permitir a fácil recuperação deste.

Os *implantes* permitem a administração de fármacos por períodos mais longos em uma velocidade controlada dentro do organismo. Implantes subcutâneos (sob a pele) são usados para a ministração de doses apropriadas de medicamentos psicoativos, fármacos de controle de natalidade, remédios contra a dor e outros, de administração frequente. Os implantes duram até um mês e podem ser facilmente substituídos ou renovados. Quando a localização do ponto de liberação do fármaco é crítica, os implantes podem ser colocados mais profundamente no corpo. Eles podem, por exemplo, ser colocados no cérebro ou na coluna vertebral para aliviar dores ou proteger neurônios de processos degenerativos. O implante é colocado no interior de um cilindro de espuma porosa pelo qual o fármaco é liberado. Alguns implantes contêm células vivas de animais, que foram alteradas para produzir hormônios naturais ou fármacos contra as dores, que são liberados assim que produzidos. Em outros tipos de implantes, as membranas liberam gradualmente os fármacos.

Sistemas de *liberação controlada* de fármacos imitam a Natureza. As moléculas chamadas de lipídeos são encontradas nas gorduras e participam das membranas de células vivas. Uma molécula de lipídeo tem estrutura semelhante à dos surfactantes, uma cabeça polar e uma cauda de hidrocarboneto apolar. Alguns lipídeos se agregam espontaneamente em água formando estruturas do tipo cristal líquido (Seção 9.22). Nessas estruturas, folhas formadas por fileiras de moléculas se alinham. As folhas podem ser forçadas a formar lipossomas (veja a Fig. 9.45), estruturas semelhantes às micelas, porém com uma camada dupla de moléculas, com as cabeças polares formando a superfície, muito semelhante a uma célula viva. Quando um fármaco está presente na solução em água onde os lipossomas estão sendo criados, parte da droga é encapsulada pelo lipossoma, que passa a ser um recipiente para o fármaco. Os lipossomas podem ser, então, injetadas no corpo, onde eles se prendem apenas a alguns tipos de células — células cancerosas, por exemplo. Uma dose menor, em comparação com a medicina oral ou intravenosa, é necessária e os efeitos colaterais são bem reduzidos.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Usar a equação de Clausius-Clapeyron para estimar a pressão de vapor e o ponto de ebulição de um líquido (Exemplos 9.1 e 9.2).
- ❑ 2 Interpretar um diagrama de fases de um componente (Exemplo 9.3).
- ❑ 3 Predizer solubilidades relativas a partir da polaridade das moléculas (Seção 9.9).
- ❑ 4 Usar a lei de Henry para calcular a solubilidade de um gás (Exemplo 9.4).
- ❑ 5 Interpretar as entalpias de solução em termos de entalpias de retículo e entalpias de hidratação (Seção 9.12).
- ❑ 6 Calcular a molalidade de um soluto (Exemplo 9.5).
- ❑ 7 Converter a molalidade em molaridade e fração molar, e vice-versa (Caixa de Ferramentas 9.1 e Exemplos 9.6 e 9.7).
- ❑ 8 Calcular a pressão de vapor de um solvente em uma solução usando a lei de Raoult (Exemplo 9.8).
- ❑ 9 Determinar a massa molar por crioscopia (Caixa de Ferramentas 9.2 e Exemplo 9.9).
- ❑ 10 Usar a osmometria para encontrar a massa molar de um soluto (Caixa de Ferramentas 9.2 e Exemplo 9.10).
- ❑ 11 Calcular a pressão de vapor e a composição do vapor de uma solução de dois líquidos (Exemplos 9.11 e 9.12).
- ❑ 12 Interpretar um diagrama de fases de dois componentes e discutir a destilação fracionada, Seções 9.18, 9.19 e 9.20).
- ❑ 13 Identificar coloides e explicar suas propriedades (Seção 9.21).
- ❑ 14 Descrever a estrutura de membranas celulares (Seção 9.22).

Este implante contém células vivas de marmota e foi colocado na coluna vertebral de um paciente por 17 semanas. Após a remoção, as células estavam ainda vivas e liberavam o hormônio necessário para manter saudável o paciente.

A nanotecnologia levou a versões muito eficientes de lipossomos. Pequenas esferas ocas de diâmetros nanométricos contêm cápsulas de medicamentos ainda menores. As esferas são feitas de sílica e cobertas com nanopartículas de ouro e, quando impregnadas com anticorpos, se ligam a células tumorais. As esferas são sensíveis à luz de comprimentos de onda específicos e quando luz é aplicada, elas se aquecem e destroem o tumor ou explodem, liberando os fármacos encapsulados diretamente no tumor.

Os *géis inteligentes* (veja o Quadro 15.2) estão sendo desenvolvidos para a liberação de fármacos em situações nas quais a dosagem deve ser modificada de acordo com as condições do organismo. Por exemplo, a quantidade de insulina que uma pessoa que não é diabética necessita é liberada pelo corpo de acordo com o nível de açúcar no sangue. Porém, uma pessoa diabética tem de tomar insulina em momentos específicos do dia e sempre na mesma quantidade. Se o nível de açúcar no sangue já estiver baixo, uma reação de hipoglicemia e, possivelmente, coma poderá acontecer. Um sistema de liberação de insulina que responde aos níveis de açúcar do sangue está sendo estudado. O sistema utiliza um gel inteligente que contém moléculas de insulina. Ele incorpora, em sua estrutura, moléculas de ácido fenil-borônico que atraem glicose (o açúcar do sangue). Se o nível de glicose está alto, mais e mais moléculas de glicose grudam no gel e o fazem inchar. Quando o nível de glicose aumenta acima de uma determinada concentração, o gel incha tanto que fica poroso e libera a insulina no sangue.

Imagem de um microscópio eletrônico de uma cápsula de fármaco que explode e revela as microcápsulas que estão em seu interior. A imagem foi colorida digitalmente.

! COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

São necessárias pesquisas básicas e aplicadas para o desenvolvimento de sistemas de liberação de fármacos que sejam eficazes. A pesquisa fundamental dos processos de autoagregação de moléculas pode vir a permitir, no futuro, soluções mais inovadoras. A pesquisa aplicada pode produzir benefícios mais imediatos. Por exemplo, o sistema ótimo de liberação de fármacos pode ser desenhado para cada fármaco específico. Proteções para implantes ou nanoesferas não tóxicas de natureza semelhante aos tecidos do corpo precisam ser desenvolvidas. Tanto o tempo em que um sistema de liberação de fármacos pode permanecer ativo dentro do corpo como a estabilidade do sistema têm de ser aumentados.

Exercício relacionado: 9.121

Leitura complementar: C. M. Henry, "Special delivery," *Chemical and Engineering News* (September 18, 2000), pp. 49-64. M. J. Lysaght and Aebischer, "Encapsulated cells as therapy," *Scientific American* (April 1999), pp. 76-82. S. Morrissey, "Nanotech meets medicine," *Chemical and Engineering News* (May 16, 2005), p.30.

EXERCÍCIOS

Fases e transições de fase

9.1 Suponha que você coletou 1,0 L de ar passando-o lentamente por água, em 20.°C, para um recipiente. Estime a massa de vapor de água no ar coletado, imaginando que o ar está saturado com água.

9.2 Esqueceram uma garrafa de mercúrio destampada em 25°C em um almoxarifado de produtos químicos que mede 3,0 m × 3,0 m × 2,5 m. Que massa de vapor de mercúrio estaria presente se o ar estivesse saturado com mercúrio? A pressão de vapor do mercúrio em 25°C é 0,227 Pa.

9.3 Use a curva de pressão de vapor da Fig. 9.3 para estimar a temperatura de ebulição da água quando a pressão atmosférica é (a) 60. kPa; (b) 160. kPa.

9.4 Use a curva de pressão de vapor da Fig. 9.3 para estimar a temperatura de ebulição do benzeno quando a pressão atmosférica é (a) 50. kPa, (b) 80. kPa.

9.5 A pressão de vapor do tricloreto de boro em −28°C é 17,0 kPa e sua entalpia de vaporização é 23,77 kJ·mol^{-1}. Qual é o ponto de ebulição do tricloreto de boro?

9.6 A pressão de vapor do dimetil-éter em −58°C é 18,1 kPa e sua entalpia de vaporização é 21,51 kJ·mol^{-1}. Qual é o ponto de ebulição do dimetil-éter?

9.7 Arsina, AsH_3, é um composto muito tóxico usado na indústria eletrônica para a produção de semicondutores. Sua pressão de vapor é 35 Torr, em −111,95°C, e 253 Torr, em −83,6°C.

Use esses dados para calcular (a) a entalpia padrão de vaporização; (b) a entropia padrão de vaporização; (c) a energia livre de Gibbs padrão de vaporização; (d) o ponto de ebulição normal da arsina.

9.8 A pressão de vapor do dióxido de cloro, ClO_2, é 155 Torr, em −22,75°C, e 485 Torr, em 0,00°C. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização; (b) a entropia padrão de vaporização; (c) a energia livre de Gibbs padrão de vaporização; (d) o ponto de ebulição do ClO_2.

9.9 O ponto de ebulição normal do iodo-metano, CH_3I, é 42,43°C e sua pressão de vapor, em 0,00°C, é 140 Torr. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização do iodo-metano; (b) a entropia padrão de vaporização do iodo-metano; (c) a pressão de vapor do iodo-metano, em 25,0°C.

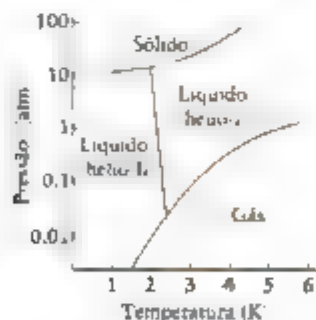
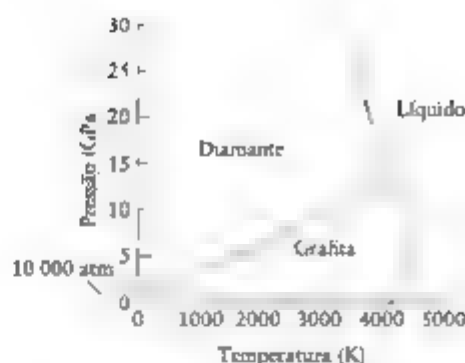
9.10 O ponto de ebulição normal da trimetil-fosfina, $P(CH_3)_3$, é 38,4°C e sua pressão de vapor, em −45,21°C, é 13 Torr. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização da trimetil-fosfina; (b) a entropia padrão de vaporização da trimetil-fosfina; (c) a pressão de vapor da trimetil-fosfina, em 15,0°C.

9.11 Use os dados da Tabela 7.3 para calcular a pressão de vapor do metanol em 25,0°C.

9.12 Use os dados da Tabela 7.3 para calcular a pressão de vapor da amônia em 215 K.

9.13 Use a Figura 9.6 para predizer o estado de uma amostra de água nas seguintes condições: (a) 1 atm, 200.°C; (b) 100. atm, 50,0.°C; (c) 3 Torr, 10,0°C.

9.14 Use a Figura 9.7 para predizer o estado de uma amostra de CO_2 nas seguintes condições: (a) 6 atm, −80.°C; (b) 1 atm, −56°C; (c) 80. atm, 25°C; (d) 5,1 atm, −56°C.

9.15 O diagrama de fases do hélio é mostrado abaixo. (a) Qual é a temperatura máxima na qual o hélio-II superfluido pode existir? (b) Qual é a pressão mínima na qual o hélio sólido pode existir? (c) Qual é o ponto de ebulição normal do hélio-I? (d) Será que o hélio sólido pode sublimar?

9.16 O diagrama de fases do carbono, mostrado a seguir, indica as condições extremas necessárias para formar diamantes a partir da grafita. (a) Em 2.000 K, qual é a pressão mínima necessária para que a grafita se transforme em diamante? (b) Qual é a temperatura mínima na qual o carbono líquido pode existir a pressões abaixo de 10.000 atm? (c) Em que pressão a grafita se funde em 3.000 K? (d) Os diamantes são estáveis nas condições normais? Se não, por que as pessoas podem usá-los sem ter que comprimi-los ou aquecê-los?

9.17 Use o diagrama de fases do hélio do Exercício 9.15 para (a) descrever as fases em equilíbrio em cada um dos dois pontos triplos do hélio; (b) decidir que fase líquido é mais densa, hélio-I ou hélio-II.

9.18 Use o diagrama de fases do carbono do Exercício 9.16 para (a) descrever as transições de fase que o carbono experimentaria se fosse comprimido, em temperatura constante de 2.000 K, de 100 atm até 1×10^6 atm; (b) classificar o diamante, a grafita e as fases líquido do carbono na ordem crescente de densidade.

9.19 Use o diagrama de fases do dióxido de carbono (Fig. 9.7) para predizer o que aconteceria a uma amostra gasosa de dióxido de carbono, em −50°C e 1 atm, se sua pressão subisse, de repente, até 73 atm, em temperatura constante. Qual seria o estado físico final do dióxido de carbono?

9.20 Uma substância nova, desenvolvida em laboratório, tem as seguintes propriedades: ponto de fusão normal, 83,7°C; ponto de ebulição normal, 177°C; ponto triplo, 200. Torr e 38,6°C. (a) Esboce o diagrama de fases aproximado e identifique as fases sólido, líquido, gás e as linhas entre das fases sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás. (b) Esboce uma curva de resfriamento aproximada para uma amostra, em pressão constante, começando em 500. Torr e 25°C e terminando em 200.°C.

Solubilidade

9.21 Qual seria o melhor solvente, água ou benzeno, para cada uma das seguintes substâncias: (a) KCl; (b) CCl_4; (c) CH_3COOH?

9.22 Qual seria o melhor solvente, água ou tetracloreto de carbono, para cada uma das seguintes substâncias: (a) NH_3; (b) HNO_3; (c) N_2?

9.23 Os grupos seguintes são encontrados em algumas moléculas orgânicas. Quais são hidrofílicos e quais são hidrofóbicos: (a) $-NH_2$; (b) $-CH_3$; (c) $-Br$; (d) $-COOH$?

9.24 Os grupos seguintes são encontrados em algumas moléculas orgânicas. Quais são hidrofílicos e quais são hidrofóbicos: (a) $-OH$; (b) $-CH_2CH_3$; (c) $-CONH_2$; (d) $-Cl$?

9.25 Diga qual é a solubilidade molar em água de (a) O_2 em 50. kPa; (b) CO_2 em 500. Torr; (c) CO_2 em 0,10 atm. A temperatura é sempre 20.°C e as pressões são as pressões parciais dos gases. Use as informações da Tabela 9.5.

9.26 Calcule a solubilidade em água (em miligramas por litro) de (a) ar em 0,80 atm; (b) He em 0,80 atm; (c) He em 36 kPa. A temperatura é sempre 20 °C e as pressões são as pressões parciais dos gases. Use as informações da Tabela 9.5.

9.27 A concentração mínima em massa de oxigênio necessária para a vida dos peixes é 4 mg·L^{-1}. (a) Suponha que a densidade

da água de um lago seja 1,00 g·mL^{-1}, e expresse esta concentração em partes por milhão (que é equivalente a miligramas de O_2 por quilograma de água, mg·kg^{-1}). (b) Qual é a pressão parcial mínima de O_2 que forneceria a concentração mínima em massa de oxigênio na água para permitir a vida dos peixes em 20.°C? (c) Que pressão atmosférica mínima corresponde a esta pressão parcial, supondo que o oxigênio é responsável por 21% da pressão atmosférica, aproximadamente? Veja a Tabela 9.5

9.28 O volume de sangue no corpo de um mergulhador de mar profundo é aproximadamente 6,00 L. As células sanguíneas compõem aproximadamente 55% do volume do sangue. Os restantes 45% formam a solução em água conhecida como plasma. Qual é o volume máximo de nitrogênio, medido sob 1,00 atm e 37°C, que poderia se dissolver no plasma do sangue do mergulhador na profundidade de 93 m, onde a pressão é 10,0 atm? (Este é o volume que poderia sair de repente da solução, causando a condição dolorosa e perigosa chamada de embolia, se o mergulhador subisse muito depressa.) Suponha que a constante de Henry do nitrogênio, em 37°C (temperatura do corpo), é $5,8 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}·atm^{-1}.

9.29 O gás dióxido de carbono dissolvido em uma amostra de água em um recipiente parcialmente cheio e lacrado entrou em equilíbrio com sua pressão parcial no ar que está acima da solução. Explique o que acontece à solubilidade do CO_2 se (a) a pressão parcial do gás CO_2 dobra por adição de mais CO_2; (b) a pressão total do gás sobre o líquido dobra por adição de nitrogênio.

9.30 Explique o que aconteceria à solubilidade do CO_2 no Exercício 9.29 se (a) a pressão parcial de CO_2(g) fosse aumentada por compressão do gás até um terço do volume original; (b) a temperatura fosse aumentada.

9.31 Um refrigerante foi fabricado por dissolução de CO_2 em 3,60 atm em uma solução que contém flavorizantes e a solução foi selada em latas de alumínio em 20.°C. Que quantidade de CO_2 está em uma lata de 420 mL do refrigerante? Em 20.°C, a constante da lei de Henry para o CO_2 é $2,3 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}·atm^{-1}.

9.32 Um refrigerante foi fabricado por dissolução de CO_2 em 4,00 atm em uma solução que contém flavorizantes e a solução foi selada em latas de alumínio em 20.°C. Que quantidade (em mols) de CO_2 está em uma lata de 360. mL do refrigerante? Em 20.°C, a constante da lei de Henry para o CO_2 é $2,3 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}·atm^{-1}.

9.33 O sulfato de lítio dissolve exotermicamente em água. (a) A entalpia de solução de Li_2SO_4 é positiva ou negativa? (b) Escreva a equação química do processo de dissolução. (c) Qual é maior, no caso do sulfato de lítio, a entalpia reticular ou a entalpia de hidratação?

9.34 A entalpia de solução do nitrato de amônio em água é positiva. (a) O NH_4NO_3 se dissolve endotermicamente ou exotermicamente? (b) Escreva a equação química do processo de dissolução. (c) Qual é maior, no caso do NH_4NO_3, a entalpia reticular ou a entalpia de hidratação?

9.35 Calcule o calor liberado ou absorvido quando 10,0 g de (a) NaCl; (b) NaI; (c) $AlCl_3$; (d) NH_4NO_3 dissolvem em 100. g de água. Suponha que as entalpias de solução da Tabela 9.6 são aplicáveis e que a capacidade calorífica específica da solução é [illegible]

[illegible] a mudança de temperatura quando 10,0 g de (a) [illegible] NaOH, dissolvem-se em 100. g de água. Suponha que a capacidade calorífica específica da solução é 4,18 J·K^{-1}·g^{-1} e que as entalpias de solução da Tabela 9.6 são aplicáveis.

Propriedades coligativas

9.37 Calcule (a) a molalidade do cloreto de sódio em uma solução preparada por dissolução de 25,0 g de NaCl em 500,0 g de água; (b) a massa (em gramas) de NaOH que deve ser misturada com 345 g de água para preparar uma solução 0,18 m em NaOH(aq); (c) a molalidade da ureia, $CO(NH_2)_2$, em uma solução preparada por dissolução de 0,978 g de ureia em 285 mL de água.

9.38 Calcule (a) a molalidade de KOH em uma solução preparada por dissolução de 4,25 g de KOH em 55,0 g de água; (b) a massa (em gramas) de etilenoglicol, HOC_2H_4OH(aq), que deve ser adicionada a 0,85 kg de água para preparar uma solução 0,35 m em HOC_2H_4OH(aq); (c) a molalidade de uma solução de HCl em água, 4,12% em massa.

9.39 A densidade de uma solução de K_3PO_4 em água, 5,00% em massa, é 1,043 g·cm^{-3}. Determine (a) a molalidade; (b) a molaridade do fosfato de potássio na solução.

9.40 Calcule a concentração de cada uma das seguintes soluções: (a) a molalidade de 13,63 g de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, dissolvida em 612 mL de água; (b) a molalidade de CsCl em uma solução 10,00% em massa, em água; (c) a molalidade de acetona em uma solução em água em que a fração molar da acetona é 0,197.

9.41 Calcule a concentração de cada uma das seguintes soluções: (a) a molalidade dos íons cloreto em uma solução de cloreto de magnésio em água, na qual x_{MgCl_2} é 0,0120; (b) a molalidade de 6,75 g de hidróxido de sódio dissolvido em 325 g de água; (c) a molalidade de uma solução 15,00 M de HCl(aq) cuja densidade é 1,0745 g·cm[illegible]

9.42 Calcule a concentração de cada uma das seguintes soluções: (a) a molalidade dos íons cloreto em uma solução de cloreto de ferro(III) em água, na qual x_{FeCl_3} é 0,0312; (b) a molalidade dos íons hidróxido em uma solução preparada por dissolução de 3,24 g de hidróxido de bário em 258 g de água; (c) a molalidade de uma solução 12,00 M de NH_3(aq) cuja densidade é 0,9519 g·cm^{-3}.

9.43 (a) Calcule a massa de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ necessária para preparar uma solução 0,125 m de $CaCl_2$(aq) usando 500. g de água. (b) Que massa de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ deve ser dissolvida em 500. g de água para produzir uma solução 0,22 m de $NiSO_4$(aq)?

9.44 Uma solução 10,0% em massa de H_2SO_4(aq) tem densidade 1,07 g·cm^{-3}. (a) Quantos mililitros de solução contêm 8,37 g de H_2SO_4? (b) Qual é a molalidade do H_2SO_4 na solução? (c) Que massa (em gramas) de H_2SO_4 está contida em 250. mL da solução?

9.45 Dois bécheres, um contendo uma solução 0,010 m de NaCl(aq) e o outro contendo água pura, são colocados em uma campânula e selados. Os bécheres ficam colocados até que o vapor de água entra em equilíbrio com os líquidos. O nível do líquido nos dois bécheres é o mesmo no início do experimento, como se vê abaixo. Ajuste o nível de líquido nos bécheres após o equilíbrio ser atingido. Explique seu raciocínio.

0,010 m NaCl(aq)   Água

9.46 Dois béqueres, um contendo uma solução 0,010 m de $NaCl(aq)$ e o outro contendo uma solução 0,010 m de $AlCl_3(aq)$, são colocados em uma campânula e selados. Os béqueres ficam estocados até que o vapor de água entra em equilíbrio com os líquidos. O nível do líquido nos dois béqueres é o mesmo no início do experimento, como se vê abaixo. Ajuste o nível de líquido nos béqueres após o equilíbrio ser atingido. Explique seu raciocínio.

9.47 Calcule a pressão de vapor do solvente em cada uma das seguintes soluções. Use a Tabela 9.3 para encontrar a pressão de vapor da água em (a) uma solução em água, em 100.°C, na qual a fração molar da sacarose é 0,100; (b) uma solução em água, em 100.°C, na qual a molalidade da sacarose é 0,100 $mol \cdot kg^{-1}$.

9.48 Qual é a pressão de vapor do solvente em cada das seguintes soluções: (a) a fração molar de glicose é 0,050 em uma solução em água, em 80.°C; (b) uma solução em água, em 25°C, é 0,10 m em ureia, $CO(NH_2)_2$, um não eletrólito? Use os dados da Tabela 9.3 para obter a pressão de vapor da água em várias temperaturas.

9.49 O benzeno, C_6H_6, tem pressão de vapor igual a 94,6 Torr em 25°C. Um composto não volátil foi colocado em 0,300 mol de $C_6H_6(l)$ em 25°C e a pressão de vapor do benzeno na solução caiu até 75,0 Torr. Que quantidade de mols de moléculas do soluto foi colocada no benzeno?

9.50 O benzeno tem pressão de vapor igual a 100,0 Torr em 26°C. Um composto não volátil foi colocado em 0,300 mol de $C_6H_6(l)$ em 26°C e a pressão de vapor do benzeno na solução caiu até 60,0 Torr. Que quantidade de mols de moléculas do soluto foi colocada no benzeno?

9.51 Quando 8,05 g de um composto X, desconhecido, foram dissolvidos em 100. g de benzeno, a pressão de vapor do benzeno diminuiu de 100,0 Torr para 94,8 Torr, em 26°C. Quais são (a) a fração molar e (b) a massa molar de X?

9.52 O ponto de ebulição normal do etanol é 78,4°C. Quando 9,15 g de um não eletrólito solúvel dissolvem em 100. g de etanol, a pressão de vapor da solução naquela temperatura é igual a $7,40 \times 10^2$ Torr. (a) Quais são as frações molares de etanol e de soluto? (b) Qual é a massa molar do soluto?

9.53 (a) Qual é o ponto de ebulição normal de uma solução em água cuja pressão de vapor é 751 Torr, em 100.°C? (b) Determine o ponto de ebulição normal de uma solução de benzeno cuja pressão de vapor é 740. Torr, em 80,1°C, o ponto de ebulição normal do benzeno puro.

9.54 (a) Qual é o ponto de ebulição normal de uma solução em água cujo ponto de congelamento é −1,04°C? (b) O ponto de congelamento de uma solução de benzeno é 2,0°C. O ponto normal de congelamento do benzeno é 5,5°C. Qual é o ponto de ebulição normal esperado da solução? O ponto de ebulição normal do benzeno é 80,1°C.

9.55 Uma solução que contém 1,14 g de uma substância molecular dissolvida em 100. g de cânfora congela em 176,9°C. Qual é a massa molar da substância?

9.56 Quando 1,32 g de um soluto apolar dissolveu em 50,0 g de fenol, o ponto de congelamento deste último abaixou 1,454°C. Calcule a massa molar do soluto.

9.57 Uma solução 1,00% em $NaCl(aq)$, em massa, tem ponto de congelamento igual a −0,593°C. (a) Estime o fator *i* de van't Hoff a partir dos dados. (b) Determine a molalidade total de todas as espécies de soluto. (c) Calcule a percentagem de dissociação do NaCl nessa solução. (A molalidade calculada a partir do abaixamento do ponto de congelamento é a soma das molalidades dos pares de íons não dissociados, dos íons Na^+ e dos íons Cl^-.)

9.58 Uma solução 1,00% em $MgSO_4(aq)$ em massa tem ponto de congelamento igual a −0,192°C. (a) Estime o fator *i* de van't Hoff a partir dos dados. (b) Determine a molalidade total de todas as espécies de soluto. (c) Calcule a porcentagem de dissociação do $MgSO_4$ nessa solução.

9.59 Dois compostos moleculares desconhecidos estão sendo estudados. Uma solução que contém 5,00 g do composto A em 100. g de água congelou em uma temperatura inferior ao ponto de congelamento de uma solução que contém 5,00 g do composto B em 100. g de água. Qual dos dois compostos tem a massa molar maior? Explique como você chegou a sua resposta.

9.60 Dois compostos moleculares desconhecidos estão sendo estudados. O composto C é molecular e o composto D se ioniza completamente em soluções em água diluídas. Uma solução que contém 0,30 g do composto C em 100. g de água congelou na mesma temperatura em que congelou uma solução que contém 0,30 g do composto D em 100. g de água. Qual dos dois compostos tem a massa molar maior? Explique como você chegou a sua resposta.

9.61 Determine o ponto de congelamento de uma solução em água de 0,10 $mol \cdot kg^{-1}$ de um eletrólito fraco que está 7,5% dissociado em dois íons.

9.62 Uma solução 0,124 m em $CCl_3COOH(aq)$ tem ponto de congelamento igual a −0,423°C. Qual é a percentagem de desprotonação do ácido?

9.63 Qual é a pressão osmótica, em 20.°C, de (a) 0,010 M de $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$; (b) 1,0 M de $HCl(aq)$; (c) 0,010 M de $CaCl_2(aq)$? Suponha dissociação completa do $CaCl_2$.

9.64 Qual das seguintes soluções tem a pressão osmótica mais alta, em 50.°C: (a) 0,10 M de $KCl(aq)$; (b) 0,60 M de $CO(NH_2)_2(aq)$; (c) 0,30 M de $K_2SO_4(aq)$? Justifique sua resposta calculando a pressão osmótica de cada solução.

9.65 Uma solução do açúcar manitol ($C_6H_{14}O_6$) em água, na concentração de 180 $mg \cdot mL^{-1}$, é usada comumente na medicina veterinária como um diurético osmótico que ajuda a remover água de células vivas por osmose. (a) Qual é a molaridade do manitol na solução? (b) Qual é a pressão osmótica da solução em 25°C?

9.66 Uma solução salina de dextrose em água muito usada pelos médicos para repor fluidos corporais contém 3,75 $g \cdot L^{-1}$ de NaCl e 40,0 $g \cdot L^{-1}$ de dextrose ($C_6H_{12}O_6$). (a) Qual é a molaridade de todos os solutos desta solução? (b) Qual é a pressão osmótica da solução em 25°C? Suponha a dissociação total do NaCl.

9.67 Uma amostra de 0,40 g de um polipeptídeo dissolvida em 1,0 L de uma solução em água, em 27°C, tem pressão osmótica 3,74 Torr. Qual é a massa molar do polipeptídeo?

9.68 Quando 0,10 g de insulina se dissolve em 0,200 L de água, a pressão osmótica é 2,30 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar da insulina?

9.69 Uma amostra de 0,20 g de um polímero dissolvida em 0,100 L de tolueno tem pressão osmótica 6,3 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar do polímero?

9.70 Uma solução preparada pela adição de 0,50 g de um polímero a 0,200 L de tolueno (metil-benzeno, um solvente comum), tem pressão osmótica igual a 0,582 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar do polímero?

9.71 Calcule a pressão osmótica, em 20°C, de cada uma das seguintes soluções. Suponha dissociação completa dos solutos iônicos. (a) 0,050 M de $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$; (b) 0,0010 M de NaCl(aq), (c) uma solução saturada em água de AgCN de solubilidade 23 μg/100. g de água

9.72 Calcule a pressão osmótica, em 20.°C, de cada uma das seguintes soluções. Suponha dissociação completa dos solutos iônicos. (a) $3,0 \times 10^{-3}$ M de $C_6H_{12}O_6(aq)$; (b) $2,0 \times 10^{-2}$ M de $CaCl_2(aq)$; (c) 0,010 M de $K_2SO_4(aq)$.

9.73 A catalase, uma enzima do fígado, é solúvel em água. A pressão osmótica de 10,0 mL de uma solução que contém 0,166 g de catalase é 1,2 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar da catalase?

9.74 Medicamentos intravenosos são administrados frequentemente em glicose, 5,0% em massa, $C_6H_{12}O_6(aq)$. Qual é a pressão osmótica dessas soluções, em 37°C (temperatura do corpo)? Suponha que a densidade da solução é 1,0 $g \cdot mL^{-1}$.

Misturas binárias líquidas

9.75 O benzeno, C_6H_6, e o tolueno, $C_6H_5CH_3$, formam uma solução ideal. A pressão de vapor do benzeno é 94,6 Torr e a do tolueno, 29,1 Torr, em 25°C. Calcule a pressão de vapor de cada uma das seguintes soluções e a fração molar de cada substância na fase vapor que está acima das soluções: (a) 1,50 mol de C_6H_6 misturado com 0,50 mol de $C_6H_5CH_3$, (b) 15,0 g de benzeno misturados com 64,3 g de tolueno.

9.76 O hexano (C_6H_{14}) e o ciclo-hexano (C_6H_{12}) formam uma solução ideal. A pressão de vapor do hexano é 151 Torr e a do ciclo-hexano, 98 Torr, em 25,0°C. Calcule a pressão de vapor de cada uma das seguintes soluções e a fração molar de cada substância na fase vapor que está acima das soluções: (a) 0,25 mol de C_6H_{14} misturado com 0,65 mol de C_6H_{12}; (b) 10,0 g de hexano misturados com 10,0 g de ciclo-hexano.

9.77 O 1,1-dicloro-etano, CH_3CHCl_2, tem pressão de vapor igual a 228 Torr em 25°C. Na mesma temperatura, o 1,1-dicloro-tetrafluoro-etano, CF_3CCl_2F, tem pressão de vapor igual a 79 Torr. Que massa de 1,1-dicloro-etano deve ser misturada com 100,0 g de 1,1-dicloro-tetrafluoro-etano para dar uma solução cuja pressão de vapor seja igual a 157 Torr em 25°C? Considere o comportamento ideal.

9.78 A butanona, $CH_3CH_2COCH_3$, tem pressão de vapor 100. Torr em 25°C. Na mesma temperatura, a propanona, CH_3COCH_3, tem pressão de vapor 222 Torr. Que massa de propanona deve ser misturada com 350,0 g de butanona para dar uma solução cuja pressão de vapor seja 135 Torr? Considere o comportamento ideal.

9.79 De qual das seguintes misturas você esperaria um desvio positivo, um desvio negativo ou nenhum desvio (isto é, que formasse uma solução ideal) da lei de Raoult? Explique sua resposta. (a) metanol, CH_3OH, e etanol, CH_3CH_2OH; (b) HF e H_2O; (c) hexano, C_6H_{14}, e H_2O.

9.80 De qual das seguintes misturas você esperaria um desvio positivo, um desvio negativo ou nenhum desvio (isto é, que formasse uma solução ideal) da lei de Raoult? Explique sua resposta. (a) HBr e H_2O; (b) ácido fórmico, HCOOH, e benzeno; (c) ciclo-pentano, C_5H_{10}, e ciclo-hexano, C_6H_{12}.

Impacto na biologia e em materiais

9.81 Diga quais são as diferenças entre uma espuma e um sol. Dê pelo menos um exemplo de cada um.

9.82 Diga quais são as diferenças entre uma emulsão e um gel. Dê pelo menos um exemplo de cada um.

9.83 Algumas suspensões coloidais, como a da Figura 9.47, parecem ser soluções, à primeira vista. Que procedimento simples e rápido você poderia usar para distinguir coloides de soluções?

9.84 Os mingaus contêm grandes moléculas de amido que fazem a mistura engrossar por um mecanismo semelhante ao da gelatina. Qual é a melhor descrição para o mecanismo de endurecimento dos mingaus? Explique sua escolha. (a) As moléculas de amido dos mingaus são insolúveis em água e precipitam quando misturadas com água. (b) Os fios das moléculas de amido se ligam uns aos outros por ligações covalentes. (c) As moléculas de amido formam ligações hidrogênio com as moléculas de água e encapsulam a água em uma rede. (d) As moléculas de água hidratam as moléculas de amido do pudim e o calor de hidratação decompõe as moléculas de amido.

Exercícios integrados

9.85 As moléculas de água se orientam do mesmo modo ou de modo diferente em torno dos cátions e ânions quando o cloreto de sódio dissolve? Explique sua conclusão.

9.86 Quando o cloreto de sódio dissolve em água, basta uma molécula de água para remover um íon cloreto do cristal ou é necessário mais de uma?

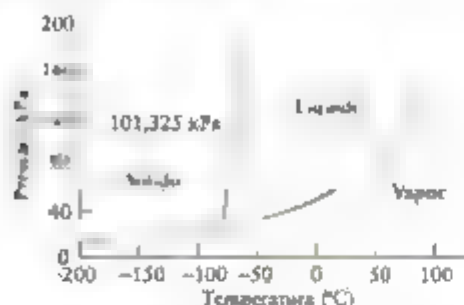
9.87 Complete as seguintes afirmações sobre o efeito das forças intermoleculares nas propriedades físicas de uma substância: (a) Quanto mais alto for o ponto de ebulição de um líquido, (mais fortes, mais fracas) serão suas forças intermoleculares. (b) As substâncias que têm forças intermoleculares fortes têm pressões de vapor (altas, baixas). (c) As substâncias cujas forças intermoleculares são fortes têm, em geral, tensões superficiais (altas, baixas). (d) Quanto mais alta for a pressão de vapor de um líquido, (mais fortes, mais fracas, serão suas forças intermoleculares. (e) Como o nitrogênio, N_2, tem forças intermoleculares (fortes, fracas), ele tem uma temperatura crítica (alta, baixa). (f) As substâncias cujas pressões de vapor são altas têm, correspondentemente, pontos de ebulição (altos, baixos). (g) Como a água tem ponto de ebulição relativamente alto, ela tem forças intermoleculares (fortes, fracas) e, correspondentemente, entalpia de vaporização (alta, baixa).

9.88 O peróxido de hidrogênio, H_2O_2, é um líquido viscoso cuja pressão de vapor é mais baixa do que a da água. Seu ponto de ebulição é 152°C. Explique as diferenças entre essas propriedades e as da água.

9.89 Explique o efeito que um aumento na temperatura tem sobre cada uma das seguintes propriedades: (a) viscosidade; (b) tensão superficial; (c) pressão de vapor; (d) velocidade de evaporação.

9.90 Explique como a pressão de vapor de um líquido é afetada por cada uma das seguintes mudanças de condições: (a) aumento da temperatura; (b) aumento da área superficial do líquido; (c) aumento do volume acima do líquido; (d) adição de ar ao volume acima do líquido.

9.91 Você tem dois béqueres: um está cheio de tetracloro-metano e o outro, de água. Você também tem dois compostos, butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) e cloreto de cálcio. (a) Em que líquido o butano dissolverá? Faça um esquema do soluto na solução. (b) Em que solvente o cloreto de cálcio dissolverá? Faça um esquema do soluto na solução.

9.92 Use o diagrama de fases do composto abaixo para responder estas questões: (a) X é um sólido, um líquido ou um gás na temperatura normal? (b) Qual é o ponto de ebulição normal de X? Qual é a pressão de vapor de X em −50°C? Qual é a pressão de vapor do sólido X em −100°C?

9.93 A umidade relativa em uma temperatura particular é definida como

$$\text{Umidade relativa} = \frac{\text{pressão parcial da água}}{\text{pressão de vapor da água}} \times 100\%$$

A Tabela 9.3 lista a pressão de vapor da água em várias temperaturas. (a) Qual é a umidade relativa, em 30 °C, quando a pressão parcial de água é 25,0 Torr? (b) Explique o que seria observado se a temperatura do ar caísse até 25°C.

9.94 Suponha que 10,0 g de um composto orgânico usado como um componente de bolas de naftalina se dissolve em 80,0 g de benzeno. O ponto de congelamento da solução é 1,20°C. (a) Qual é a massa molar aproximada do composto orgânico? (b) A análise elementar daquela substância indicou que a fórmula empírica é C_3H_2Cl. Qual é sua fórmula molecular? (c) Use as massas atômicas da Tabela Periódica para calcular uma massa molar mais precisa para o composto.

9.95 Durante a determinação da massa molar usando o abaixamento do ponto de congelamento, é possível cometer os seguintes erros (dentre outros). Em cada caso, prediga se o erro resultaria em uma massa molar maior ou menor do que a massa molar verdadeira. (a) Havia pó na balança, fazendo a massa de soluto parecer maior do que na verdade era. (b) A água foi medida por volume, assumindo a densidade de 1,00 g·cm^{-3}, mas a água estava morna e era menos densa. (c) O termômetro não foi calibrado com precisão e a temperatura do ponto de congelamento era de fato 0,5°C mais alta do que a registrada. (d) A solução não foi agitada o suficiente e o soluto não se dissolveu totalmente.

9.96 A análise elementar do hormônio epinefrina deu 59,0% de carbono, 26,2% de oxigênio, 7,15% de hidrogênio e 7,65% de nitrogênio, em massa. Quando 0,64 g de epinefrina foi dissolvido em 36,0 g de benzeno, o ponto de congelamento abaixou 0,50°C. (a) Determine a fórmula empírica da epinefrina. (b) Qual é a massa molar da epinefrina? (c) Deduza a fórmula molecular da epinefrina.

9.97 *Interprete os seguintes versos de Coleridge, de A Rima do Marinheiro Antigo:*

Água, água, em todo lugar,
E todas as bordas do navio encolheram.
Água, água, em todo lugar,
Nenhuma gota para beber.

9.98 A pressão de vapor do etanol, em 25°C, é 58,9 Torr. Uma amostra de vapor de etanol, em 25°C, cuja pressão parcial é 58,9 Torr, está em equilíbrio com uma quantidade muito pequena de etanol líquido em um recipiente de 10,0 L que também contém ar seco, em uma pressão total igual a 750,0 Torr. O volume do recipiente é então reduzido, em temperatura constante, até 5,0 L. (a) Qual é a pressão parcial do etanol no volume menor? Explique seu raciocínio. (b) Qual é a pressão total da mistura?

9.99 A altura da coluna de líquido que pode ser mantida por uma determinada pressão é inversamente proporcional à sua densidade. Uma solução de 0,010 g de uma proteína em 10. mL de água, em 20.°C, tem a elevação de 5,22 cm no aparelho da Fig. 9.31. Suponha que a densidade da solução é 0,998 g·cm^{-3} e a densidade do mercúrio, 13,6 g·cm^{-3}. (a) Qual é a massa molar da proteína? (b) Qual é o ponto de congelamento da solução? (c) Que propriedade coligativa é melhor para medir a massa molar dessas moléculas grandes? Justifique sua resposta.

9.100 Uma solução 0,020 M de $C_6H_{12}O_6(aq)$ (glicose) é separada de uma solução 0,050 M de $CO(NH_2)_2(aq)$ (ureia) por uma membrana semipermeável, em 25°C. (a) Que solução tem a pressão osmótica mais alta? (b) Que solução se torna mais diluída com a passagem de moléculas de H_2O pela membrana? (c) A que solução uma pressão externa deveria ser aplicada para manter o equilíbrio no fluxo de moléculas de H_2O pela membrana? (d) Que pressão externa (em atm) deveria ser aplicada na parte (c)?

9.101 Os químicos orgânicos usavam medidas de ponto de congelamento e de ponto de ebulição para determinar as massas molares dos compostos que sintetizavam. Quando 0,30 g de um soluto não volátil é dissolvido em 30,0 g de CCl_4, o ponto de ebulição da solução é 77,19°C. Qual é a massa molar do composto?

9.102 Uma amostra contendo 155 mg de uma proteína purificada é dissolvida em 10,0 mL de etanol. Essa solução é, então, colocada em um aparelho para medir a pressão osmótica e sobe até 32,5 cm acima do nível de etanol puro. O experimento foi executado em 1 atm e 298 K. A densidade do etanol, em 298 K, é 0,79 g·cm^{-3}. Qual é a massa molar da proteína? Imagine que a densidade da solução é igual à do etanol puro. Veja o Exercício 9.99.

9.103 (a) Derive, a partir dos dados do Apêndice 2A, uma forma numérica da equação de Clausius-Clapeyron para o metanol. (b) Use essa equação para construir um gráfico entre as quantidades apropriadas que forneça uma linha reta entre a pressão de vapor e a temperatura. (c) Estime a pressão de vapor do metanol em 0,0°C. (d) Estime o ponto de ebulição normal do metanol.

9.104 (a) Derive, a partir dos dados do Apêndice 2A e da Tabela 7.3, uma forma numérica da equação de Clausius-Clapeyron para o benzeno. (b) Use essa equação para construir um gráfico entre as quantidades apropriadas que forneça uma linha reta entre a pressão de vapor e a temperatura. (c) Estime o ponto de ebulição do benzeno quando a pressão externa é 0,655 atm. (d) Calcule $S_m°$ para o gás benzeno.

9.105 As propriedades coligativas podem dar informações sobre as propriedades das soluções e também sobre as propriedades dos solutos. O ácido acético, CH_3COOH, por exemplo, comporta-se diferentemente em dois solventes distintos. (a) O ponto de congelamento de uma solução 5,00%, em massa, de ácido acético em água é −1,72°C. Qual é a massa molar do soluto? Explique uma eventual discrepância entre a massa molar experimental e a massa molar esperada. (b) O ponto de congelamento associado

com uma solução 5,00%, em massa, de ácido acético em benzeno é 2,32°C. Qual é a massa molar experimental do soluto em benzeno? O que você pode concluir sobre a natureza do ácido acético no benzeno?

9.106 É prática padrão em laboratórios químicos destilar substâncias de ponto de ebulição alto sob pressão reduzida. O ácido tricloro-acético tem entalpia padrão de vaporização igual a 57,814 kJ·mol^{-1} e entropia padrão de vaporização igual a 124 J·K^{-1}·mol^{-1}. Use essas informações para determinar a pressão necessária para destilar o ácido tricloro-acético em 80.°C.

9.107 A pressão de vapor do cloreto-difluoreto de fosforila ($OPClF_2$) foi medida em função da temperatura:

Temperatura (K)	Pressão de vapor (Torr)
190.	3,2
228.	68
250.	240
273	672

(a) Faça um gráfico de ln *P* contra T^{-1} (isso pode ser feito com a ajuda de um computador ou uma calculadora gráfica que possa ajustar os dados por mínimos quadrados). (b) Use o gráfico (ou a [illegible]) para determinar a entalpia padrão de vaporização do $OPClF_2$, (c) para determinar a entropia padrão de vaporização do $OPClF_2$, e (d) o ponto de ebulição normal do $OPClF_2$. (e) Se a pressão de uma amostra de $OPClF_2$ for reduzida até 15 Torr, em que temperatura essa amostra ferverá?

9.108 Use fontes da literatura para encontrar a pressão e as temperaturas críticas do metano, da metilamina (CH_3NH_2), da amônia e do tetrafluoro-metano. Discuta a conveniência de usar cada um desses solventes na extração supercrítica, na temperatura normal, dentro de uma autoclave que pode resistir a pressões de até 100. atm.

9.109 Use fontes da literatura para encontrar as temperaturas críticas dos hidrocarbonetos gasosos metano, etano, propano e butano. Explique as tendências observadas.

9.110 Imagine uma aparelhagem em que A e B são dois balões de 1 L ligados por uma torneira C. O volume interno da torneira é desprezível. Inicialmente, A e B são evacuados, a torneira C é fechada e 1,50 g de dietil-éter, $C_2H_5OC_2H_5$, é admitido no balão A. A pressão de vapor do dietil-éter é 57 Torr em −45°C, 185 Torr em 0°C, 534 Torr em 25°C, e desprezível abaixo de −86°C. (a) Se a torneira permanece fechada e o balão entra em equilíbrio em −45°C, qual será a pressão do dietil-éter no balão A? (b) Se a temperatura aumenta até 25°C, qual será a pressão do dietil-éter no balão? (c) Se a temperatura do aparelho volta a −45°C e a torneira C é aberta, qual será a pressão do dietil-éter no aparelho? (d) Se o balão A é mantido em −45°C e o balão B é resfriado com nitrogênio líquido (ponto de ebulição, −196°C) com a torneira aberta, que mudanças ocorrerão no aparelho? Considere o comportamento ideal.

9.111 O aparelho do Exercício 9.110 foi evacuado novamente. Então, 35,0 g de clorofórmio, $CHCl_3$, são admitidos no balão A e 35,0 g de acetona, CH_3COCH_3, no balão B. O sistema entra em equilíbrio em 25°C, com a torneira fechada. As pressões de vapor do clorofórmio e da acetona, em 25°C, são 195 Torr e 222 Torr, respectivamente. (a) Qual é a pressão em cada balão no equilíbrio? (b) A torneira é aberta. Qual será a composição final das fases gás e líquido em cada balão quando o equilíbrio for atingido? Considere o comportamento ideal. (c) Soluções de acetona e clorofórmio têm desvios negativos da lei de Raoult. Como esse comportamento afetaria as respostas dadas na parte (b)?

9.112 O pentano é um líquido cuja pressão de vapor é 512 Torr, em 25°C. Na mesma temperatura, a pressão de vapor do hexano é só 151 Torr. Que composição deve ter a fase líquida de uma mistura para que a composição da fase vapor tenha as mesmas quantidades de pentano e hexano?

9.113 Lance no mesmo conjunto de eixos as linhas da Equação de Clausius-Clapeyron para ΔH_{vap} = 15 kJ, 20. kJ 25 kJ e 30. kJ. A pressão de vapor de um líquido é mais sensível a variações de temperatura quando ΔH_{vap} é pequeno ou quando ΔH_{vap} é grande? Explique suas conclusões.

9.114 Um par de aminoácidos é separado em uma coluna cuja fase estacionária está saturada com água. O solvente de arraste é metanol, CH_3OH. Quanto mais polar for o ácido, mais fortemente ele será absorvido pela fase estacionária. Os aminoácidos que foram separados nessa coluna são (a) $HOOCCHNH_2CH_2COOH$ e (b) $HOOCCHNH_2CH(CH_3)_2$. Que aminoácido você esperaria que fosse eluído primeiro? Explique seu raciocínio. Recorra à Técnica Principal 4 que segue estes exercícios.

9.115 Os compostos A e B foram extraídos de uma amostra do solo de Marte. Uma mistura de 0,52 mg de A e 2,30 mg de B, em 1,00 mL de solução, foi separada através de cromatografia com gás. As áreas dos dois picos eram 5,44 cm^2 para A e 8,72 cm^2 para B. Uma segunda solução continha um extrato com uma quantidade desconhecida de A. Para determinar a concentração de A na solução, 2,00 mg de B foram acrescentados a 2,0 mL da solução, que foi, então, introduzida em um cromatógrafo a gás. Foram medidas áreas de pico de 3,52 cm^2 para A e 7,58 cm^2 para B. Qual é a concentração de A na segunda solução? Recorra à Técnica Principal 4 que segue estes exercícios.

9.116 O naftaleno puro líquido congela em 80,2°C, em 1 atm. Quando 1,00 mol de qualquer soluto não eletrólito dissolve em 1,00 kg de naftaleno, o novo ponto de congelamento da solução (em 1 atm) é 73,2°C. Quando 14,8 g de enxofre dissolvem em 575 g de naftaleno, o novo ponto de congelamento da solução é 79,5°C. Quais são a massa molar e a fórmula molecular das espécies de enxofre em solução?

9.117 O sangue humano tem pressão osmótica, relativa à água, aproximadamente igual a 7,7 atm, na temperatura do corpo (37°C). Soluções intravenosas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) são frequentemente administradas em hospitais. Se um técnico deve misturar 500. mL de uma solução de glicose para um paciente, que massa de glicose deve ser usada?

9.118 Em água pesada, D_2O, os átomos de deutério substituem os átomos de hidrogênio. As ligações hidrogênio na água pesada são mais fortes do que na água normal. (a) Como será afetada a pressão de vapor de uma amostra de H_2O, se 10% das moléculas de água forem substituídas por moléculas de D_2O? (b) Calcule a molalidade do D_2O na solução.

9.119 Que volume de uma solução 0,010 M de NaOH(aq) é necessário para reagir completamente com 30. g de uma solução de ácido acético em água em que a fração molar do ácido é 0,15?

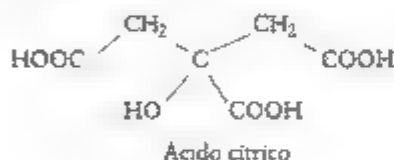
9.120 A análise por combustão da L-carnitina, um composto orgânico que, acredita-se, aumenta a força muscular, indicou 52,16% de C, 9,38% de H, 8,69% de N e 29,78% de O. A pressão osmótica de 100,0 mL de uma solução contendo 0,322 g de L-carnitina é 0,501 atm, em 32°C. Imaginando que a L-carnitina não desprotona em metanol, determine (a) a massa molar da L-carnitina; (b) a fórmula molecular da L-carnitina.

9.121 As moléculas do pentanol, um composto orgânico cuja fórmula é $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, têm uma cadeia de hidrocarboneto, apolar, de comprimento médio ligada a um grupo —OH, polar. O pentanol é insolúvel em água. Na presença de surfactantes, entretanto, as moléculas dos três compostos formam uma estrutura em camadas que é uma suspensão do pentanol em água. Proponha uma estrutura para as camadas, descrevendo o arranjo da água, do pentanol e das moléculas de detergente.

9.122 A ligação hidrogênio ocorre, em geral, entre um átomo muito eletronegativo e um hidrogênio ligado a outro átomo eletronegativo. (a) Desenhe as estruturas de Lewis de $CHCl_3$ e de $(CH_3)_2CO$ e oriente as estruturas de modo a mostrar a ligação hidrogênio entre o par. (b) Que átomo de hidrogênio tem a densidade eletrônica menor e, portanto, pode ser um centro de carga parcial positiva, e por quê?

Ligações com a química

9.123 As bebidas energéticas fornecem água ao corpo na forma de uma solução isotônica (que tem a mesma concentração molar total de solutos do que o sangue humano). Essas bebidas contêm eletrólitos como NaCl e KCl, bem como açúcar e flavorizantes. Um dos flavorizantes mais utilizados nas bebidas energéticas é o ácido cítrico, mostrado abaixo.

```
         CH2         CH2
HOOC   /     \   C  /     \   COOH
            /  \
         HO      COOH
```

Ácido cítrico

(a) Dê a hibridação de cada átomo de C do ácido cítrico.

(b) O ácido cítrico pode formar ligações hidrogênio?

(c) Prediga, a partir da consideração das forças intermoleculares, se o ácido cítrico é um gás, um líquido ou um sólido em 25°C e se ele é solúvel em água.

(d) Uma *solução salina normal* é uma solução isotônica que contém 0,9% de NaCl por massa em água. Supondo a dissociação completa do NaCl, qual é a concentração molar total de todos os solutos em uma solução isotônica? Suponha que a densidade da solução é $1{,}00\ g{\cdot}cm^{-3}$.

(e) Se você decidir fazer 500,0 mL de uma bebida energética com 1,0 g de NaCl e glicose, que massa de glicose você precisaria adicionar à solução de NaCl em água para que a solução seja isotônica (veja a parte d)? Suponha que a densidade da solução é $1{,}00\ g{\cdot}cm^{-3}$.

(f) Um paramédico que trata machucados em uma área remota tem 300,0 mL de uma solução 1,00% por massa de ácido bórico, $B(OH)_3$, que tem de tornar-se isotônica (suponha que a densidade é $1{,}00\ g{\cdot}cm^{-3}$). Que massa de NaCl deve ser adicionada? Suponha que o NaCl está completamente dissociado na solução e que o volume desta não muda quando ele é adicionado. Leve em conta que o ácido bórico está 0,007% desprotonado.

TÉCNICA PRINCIPAL 4 Cromatografia

Como o aroma de uma flor pode se originar de centenas de diferentes compostos, é difícil para os fabricantes de perfumes imitar as essências florais. O estabelecimento das identidades e quantidades relativas dos componentes de uma fragrância era impossível até o desenvolvimento da cromatografia. Técnicas relacionadas são utilizadas em laboratórios forenses, para comparar amostras de fluidos, por produtores de alimentos que necessitam testar a qualidade dos produtos, e para buscar evidências de vida em outros planetas. Todas essas técnicas usam diferenças muito pequenas nas forças intermoleculares para separar compostos.

Extração com solvente

Se uma solução de um composto em água for agitada com outro líquido *imiscível* (mutuamente insolúvel) com água, um pouco do composto pode se dissolver no outro solvente. Por exemplo, o iodo molecular, I_2, é pouco solúvel em água, mas muito solúvel em tetraclorometano, CCl_4, que é imiscível com água. Quando o tetraclorometano é adicionado à água que contém iodo, a maior parte do iodo se dissolve em CCl_4. Dizemos que o soluto *se particiona* entre os dois solventes. A *extração por solvente* é usada para obter sabores e aromas das plantas a partir de pastas aquosas da planta moída.

Em alguns casos, os próprios sólidos são submetidos à extração por solvente. Por exemplo, um processo para descafeinizar o café é misturar os grãos com carvão ativado e passar sobre a mistura um jato de alta pressão de "dióxido de carbono supercrítico" (dióxido de carbono em alta pressão e acima da temperatura crítica), em aproximadamente 90°C. Um solvente supercrítico é um fluido altamente móvel com viscosidade muito baixa. O dióxido de carbono remove preferencialmente a cafeína, muito solúvel, sem extrair os agentes flavorizantes, e evapora sem deixar um resíduo nocivo.

Cromatografia líquida

No início do século XX, o botânico russo M.S. Tsvet encontrou uma maneira de separar os vários pigmentos de flores e folhas. Ele moeu as plantas e dissolveu os pigmentos e, então, despejou a solução no topo de um tubo vertical cheio de giz moído. Os diferentes pigmentos percorreram a coluna de giz em diferentes velocidades, produzindo bandas coloridas no tubo e inspirando o nome *cromatografia* ("escrita em cores"). A separação ocorreu porque o giz absorveu os diferentes pigmentos em diferentes graus.

A cromatografia é uma das maneiras mais poderosas e mais usadas na separação de misturas, porque é barata e pode fornecer informações quantitativas e qualitativas. O método mais simples é a *cromatografia em papel*. Uma gota de solução é colocada na parte inferior de um suporte absorvente, como uma tira de papel, que é chamada de *fase estacionária*. Um solvente, chamado de *fase móvel*, é adicionado abaixo da mancha e é absorvido pelo suporte. À medida que a fase móvel sobe pela fase estacionária por ação capilar, os materiais da mancha começam a viajar para cima, em velocidades que dependem de quão fortemente eles são adsorvidos (aderem à) pela fase estacionária (Fig. 1). Quanto mais fortemente o soluto é adsorvido na fase estacionária, mais tempo ele gastará na viagem pelo suporte.

FIGURA 1 Duas etapas da separação de uma mistura de dois componentes por cromatografia em papel. (a) Antes da separação. (b) Depois da separação. Os valores relativos das distâncias *a* e *b* são usados para identificar os componentes.

Os mesmos conceitos se aplicam à *cromatografia em coluna*, em que a fase estacionária é normalmente formada por pequenas partículas de sílica, SiO_2, ou alumina, Al_2O_3. Essas substâncias não são muito reativas e suas superfícies são especialmente preparadas para aumentar a sua capacidade de adsorver os solventes. A coluna é saturada com o solvente e um pequeno volume de uma solução que contém os solutos é colocado no topo da coluna. Em seguida, mais solvente é colocado na coluna. Os solutos descem lentamente na coluna e são *eluídos* (removidos como frações) no fim desta (Fig. 2). Se a fase móvel é menos polar do que a fase estacionária, os solutos menos polares são eluídos primeiro, e os mais polares depois.

Para melhorar a separação dos solutos de uma mistura, foi desenvolvida a *cromatografia líquida de alta eficiência* (HPLC). Nesta técnica, a fase móvel é forçada, sob pressão, por uma coluna estreita e longa, o que produz uma separação excelente em tempo relativamente curto. A HPLC tornou-se a principal técnica de monitoração no uso de drogas terapêuticas e na detecção de abuso de drogas. Ela também é usada para separar os compostos que contribuem para a fragrância das flores.

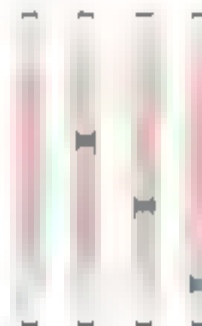



FIGURA 2 Um experimento de cromatografia em coluna. A mistura (à esquerda) é colocada no topo da coluna e desce, separando-se em bandas à medida que o solvente passa pelo suporte.

Continua

TÉCNICA PRINCIPAL 4 Cromatografia *(continuação)*

Teste TP4.1A Um par de aminoácidos foi separado em uma coluna na qual a fase estacionária está saturada com água e o solvente transportador é o metanol, CH_3OH. Quanto mais polar for o ácido, mais fortemente ele é adsorvido pela fase estacionária. Os aminoácidos que foram separados nessa coluna são: (a) $HOOCCH(NH_2)CH_2OH$ e (b) $HOOCCH(NH_2)CH_3$. Que aminoácido você esperaria que ficasse retido mais tempo na coluna?

[*Resposta*: O composto (a) tem mais grupos polares, porque tem um grupo —OH, e será, então, retido mais tempo na coluna.]

Teste TP4.1B Cátions inorgânicos podem ser separados por cromatografia líquida segundo sua capacidade de formar complexos com íons cloreto. Para a separação, a fase estacionária é saturada com água e o solvente transportador é uma solução de HCl em acetona. As solubilidades relativas dos seguintes cloretos em ácido clorídrico concentrado são $CuCl_2 > CoCl_2 > NiCl_2$. Qual é a ordem de eluição desses compostos?

Cromatografia a gás

Compostos voláteis podem ser separados pela *cromatografia a gás*, em que a fase móvel é, em geral, um gás relativamente não reativo, como hélio, nitrogênio ou hidrogênio. Os princípios são os mesmos da cromatografia líquida, mas o resultado é apresentado frequentemente como um *cromatograma*, e não uma série de amostras eluídas (Fig. 3). O cromatograma mostra quando cada soluto foi eluído, e as áreas dos picos indicam quanto de cada componente está presente. A identidade do soluto que produziu cada pico pode ser determinada comparando-se sua posição contra uma base de dados de compostos conhecidos.

FIGURA 3 Um cromatograma (de um cromatógrafo a gás) de uma mistura de pesticidas de uma fazenda. A altura relativa dos picos indica a abundância relativa dos compostos.

Na *cromatografia de partição gás-líquido* (GLPC), a fase estacionária é um líquido que cobre as partículas do tubo ou as paredes dele. Geralmente, o tubo é muito estreito e longo, 100 m é um tamanho típico, e tem de ser enrolado em espiral (Fig. 4). Os solutos são separados, como na cromatografia líquida, por sua solubilidade relativa nas fases gás e líquido. Na *cromatografia de adsorção gás-sólido*, as partículas sólidas revestem o interior do tubo estreito. Os vapores do soluto são separados pela diferente atração às partículas sólidas. Em ambos os casos, a polaridade relativa determina as distâncias entre os picos.

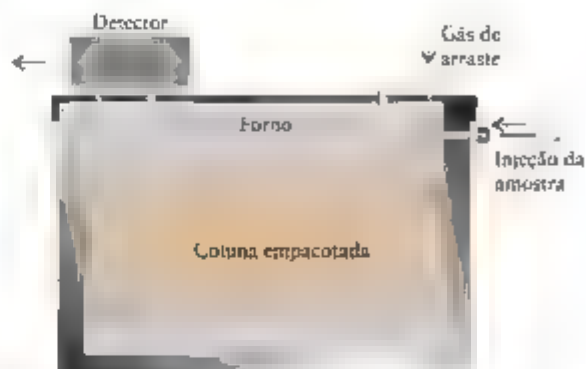



FIGURA 4 Um diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás. A coluna espiralada pode atingir até 100 m de comprimento.

À medida que o vapor deixa o tubo, os compostos da amostra são detectados por dispositivos, como os detectores térmicos de condutividade. Esses instrumentos medem continuamente a condutividade térmica (a capacidade de conduzir calor) do gás transportador, que se modifica quando um soluto está presente. As técnicas de detecção são muito sensíveis e permitem a detecção de pequenas quantidades de soluto. Muitas aplicações em monitoramento ambiental e forense têm sido desenvolvidas.

Cromatografia a gás-espectrometria de massas

Alguns detectores podem oferecer informações adicionais sobre os solutos. Um exemplo é o *cromatógrafo a gás-espectrômetro de massa* (GC-MS), que produz um espectro de massas de cada componente, bem como suas massas e posições no cromatograma.* Esse poderoso sistema de detecção tem sido usado quando não se dispõe de amostras padrão para ajudar a determinar as identidades dos solutos. Um feixe de íons bombardeia cada composto que sai do cromatógrafo. O composto se quebra em íons de massas diferentes e fornece um conjunto de picos estreitos em vez de um só pico por composto. A quantidade relativa de cada fragmento é determinada e usada para ajudar a identificar o composto.

Os instrumentos GC-MS podem ser muito compactos e usados em equipamentos móveis. Um aparelho desse tipo foi usado no Viking Lander, o veículo usado na primeira missão a Marte para procurar compostos orgânicos que pudessem fornecer evidências de vida (nenhum foi encontrado).

Exercícios relacionados: 9.114 e 9.115.

*A espectrometria de massa é abordada em Técnica Principal 6, que segue o Capítulo 18.

Equilíbrios Químicos

Quais são as ideias importantes? Em vez de ir até o fim, as reações continuam até que a composição da mistura que reage corresponda ao mínimo de energia livre de Gibbs. Essa composição é descrita por uma constante de equilíbrio característica da reação. O equilíbrio é dinâmico e se altera com mudanças das condições.

Por que precisamos estudar este assunto? O equilíbrio dinâmico para o qual todas as reações químicas tendem é um aspecto tão importante da química que os próximos quatro capítulos deste livro serão devotados a ele. Precisamos conhecer a composição de uma mistura de reação no equilíbrio porque ela nos diz que quantidade de produto devemos esperar. Para controlar o rendimento de uma reação, precisamos entender a base termodinâmica do equilíbrio e como a posição de equilíbrio é afetada por condições como a temperatura e a pressão. A resposta do equilíbrio a mudanças de condição tem importância econômica e biológica. A regulação do equilíbrio químico afeta o rendimento dos produtos dos processos industriais e as células vivas esforçam-se para não chegar ao equilíbrio.

O que devemos saber para entender o capítulo? Os conceitos de equilíbrio químico estão relacionados aos do equilíbrio físico (Seções 9.1 a 9.3). Como o equilíbrio químico depende da termodinâmica das reações químicas, precisamos conhecer a energia livre de Gibbs de reação (Seção 8.11) e as entalpias padrão de formação (Seção 7.18). Os cálculos de equilíbrio químico dependem do completo conhecimento da concentração molar (Seção G), da estequiometria da reação (Seção L) e das leis dos gases (Capítulo 4).

No início do século XX, a expectativa da eclosão da Primeira Guerra Mundial gerou uma desesperada busca por compostos de nitrogênio porque os nitratos, normalmente usados na agricultura, estavam sendo usados na fabricação de explosivos. Quase todos os nitratos usados para fertilizantes e explosivos eram extraídos de jazidas no Chile e o limitado suprimento não podia atender à demanda. Além disso, as rotas de navegação eram vulneráveis a ataques, o que ameaçava cortar totalmente o suprimento. Embora o nitrogênio seja abundante no ar, os métodos usados na época para converter nitrogênio em seus compostos eram muito dispendiosos para serem usados em grande escala. Qualquer nação que pudesse desenvolver um processo econômico para fixar o nitrogênio atmosférico, isto é, combiná-lo com outros elementos, teria todos os compostos de nitrogênio que precisasse.

Os cientistas de ambos os lados do conflito estavam tentando insistentemente encontrar maneiras de fixar o nitrogênio. Por fim, contando com determinação, aplicação e — como frequentemente ocorre em pesquisa — um pouco de sorte, o químico alemão Fritz Haber encontrou uma forma econômica de utilizar o nitrogênio do ar e prover, desse modo, uma fonte abundante de compostos para a agricultura e para os armamentos.

Uma dificuldade com que Haber se deparou foi que as reações usadas para produzir compostos a partir do nitrogênio não vão até o fim e parecem parar após consumir uma certa quantidade de reagentes. Neste ponto, a mistura atinge o **equilíbrio químico**, o estágio da reação química em que não existe mais tendência a mudar a composição da mistura de reação, isto é, as concentrações ou pressões parciais dos reagentes e produtos. Para conseguir a máxima conversão de nitrogênio em seus compostos, Haber tinha de entender como uma reação se aproxima do equilíbrio para então avançá-lo — como veremos na Seção 10.12 — e melhorar o rendimento mudando as condições de reação.

Como os equilíbrios físicos, todos os equilíbrios químicos são dinâmicos, com as reações direta e inversa ocorrendo com a mesma velocidade. No Capítulo 9, estudamos vários processos físicos, incluindo a vaporização e a dissolução, que atingem o equilíbrio dinâmi-

Equilíbrios Químicos

Quais são as ideias importantes? Em vez de ir até o fim, as reações continuam até que a composição da mistura que reage corresponda ao mínimo de energia livre de Gibbs. Essa composição é descrita por uma constante de equilíbrio característica da reação. O equilíbrio é dinâmico e se altera com mudanças das condições.

Por que precisamos estudar este assunto? O equilíbrio dinâmico para o qual todas as reações químicas tendem é um aspecto tão importante da química que os próximos quatro capítulos deste livro serão devotados a ele. Precisamos conhecer a composição de uma mistura de reação no equilíbrio porque ela nos diz que quantidade de produto devemos esperar. Para controlar o rendimento de uma reação, precisamos entender a base termodinâmica do equilíbrio e como a posição de equilíbrio é afetada por condições como a temperatura e a pressão. A resposta do equilíbrio a mudanças de condição tem importância econômica e biológica. A regulação do equilíbrio químico afeta o rendimento dos produtos dos processos industriais e as células vivas esforçam-se para não chegar ao equilíbrio.

O que devemos saber para entender o capítulo? Os conceitos de equilíbrio químico estão relacionados aos do equilíbrio físico (Seções 9.1 a 9.3). Como o equilíbrio químico depende da termodinâmica das reações químicas, precisamos conhecer a energia livre de Gibbs de reação (Seção 8.13) e as entalpias padrão de formação (Seção 7.18). Os cálculos de equilíbrio químico dependem do completo conhecimento da concentração molar (Seção G), da estequiometria da reação (Seção L) e das leis dos gases (Capítulo 4).

No início do século XX, a expectativa da eclosão da Primeira Guerra Mundial gerou uma desesperada busca por compostos de nitrogênio porque os nitratos, normalmente usados na agricultura, estavam sendo usados na fabricação de explosivos. Quase todos os nitratos usados para fertilizantes e explosivos eram extraídos de jazidas no Chile e o limitado suprimento não podia atender à demanda. Além disso, as rotas de navegação eram vulneráveis a ataques, o que ameaçava cortar totalmente o suprimento. Embora o nitrogênio seja abundante no ar, os métodos usados na época para converter nitrogênio em seus compostos eram muito dispendiosos para serem usados em grande escala. Qualquer nação que pudesse desenvolver um processo econômico para fixar o nitrogênio atmosférico, isto é, combiná-lo com outros elementos, teria todos os compostos de nitrogênio que precisasse.

Os cientistas de ambos os lados do conflito estavam tentando insistentemente encontrar maneiras de fixar o nitrogênio. Por fim, contando com determinação, aplicação e — como frequentemente ocorre em pesquisa — um pouco de sorte, o químico alemão Fritz Haber encontrou uma forma econômica de utilizar o nitrogênio do ar e prover, desse modo, uma fonte abundante de compostos para a agricultura e para os armamentos.

Uma dificuldade com que Haber se deparou foi que as reações usadas para produzir compostos a partir do nitrogênio não vão até o fim e parecem parar após consumir uma certa quantidade de reagentes. Neste ponto, a mistura atinge o **equilíbrio químico**, o estágio da reação química em que não existe mais tendência a mudar a composição da mistura de reação, isto é, as concentrações ou pressões parciais dos reagentes e produtos. Para conseguir a máxima conversão de nitrogênio em seus compostos, Haber tinha de entender como uma reação se aproxima do equilíbrio para então avançá-lo — como veremos na Seção 10.12 — e melhorar o rendimento mudando as condições de reação.

Como os equilíbrios físicos, todos os equilíbrios químicos são dinâmicos, com as reações direta e inversa ocorrendo com a mesma velocidade. No Capítulo 9, estudamos vários processos físicos, incluindo a vaporização e a dissolução, que atingem o equilíbrio dinâm

co. Este capítulo mostra como aplicar as mesmas ideias às mudanças químicas. Ele também mostra como usar a termodinâmica para descrever quantitativamente o equilíbrio, o que põe em nossas mãos o enorme poder de controlar a direção de uma reação e o rendimento dos produtos. Mostraremos, primeiro, que uma única quantidade, a *constante de equilíbrio*, caracteriza a composição da mistura de uma reação no equilíbrio. Depois veremos como a constante de equilíbrio é uma consequência da termodinâmica e como ela se relaciona com a energia livre de Gibbs da reação. Por fim, desenvolveremos alguns argumentos termodinâmicos para deduzir como a composição da mistura de reação no equilíbrio responde a variações das condições a que a reação está sujeita.

E, por que não, mudar o curso da História?

REAÇÕES NO EQUILÍBRIO

Dizer que o equilíbrio químico é dinâmico significa dizer que, quando uma reação atingiu o equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a ocorrer, mas os reagentes e os produtos estão sendo consumidos e recuperados com a mesma velocidade. O resultado é que a composição da mistura de reação permanece constante. Para desenvolver essas ideias, temos que demonstrar que as reações podem ocorrer no sentido inverso assim que alguns produtos se acumulam. Depois veremos como relacionar a composição de equilíbrio às propriedades termodinâmicas do sistema.

10.1 Reversibilidade das reações

Algumas reações, como a reação explosiva entre o hidrogênio e o oxigênio, parecem se completar, mas outras aparentemente param em um estágio inicial. Vejamos, por exemplo, a reação que ocorreu quando Haber aqueceu nitrogênio e hidrogênio sob pressão na presença de uma pequena quantidade do metal ósmio:

O metal atua como um *catalisador* desta reação, isto é, como uma substância que ajuda a reação a ocorrer mais rapidamente (Seção 14.14). O ósmio é muito caro para ser usado comercialmente: no processo industrial, usa-se ferro.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \text{(A)}$$

No início, a reação produz amônia rapidamente, mas depois parece parar (Fig. 10.1). Como o gráfico mostra, mesmo que esperemos um longo tempo, não mais ocorrerá formação de produto. A reação atingiu o equilíbrio.

Como acontece com as mudanças de fase, as reações químicas tendem a um equilíbrio *dinâmico* no qual não há mudança de composição, mas as reações direta e inversa ainda ocorrem, porém na mesma velocidade. O que realmente acontece quando a formação da amônia *parece* parar é que a velocidade da reação inversa,

$$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad \text{(B)}$$

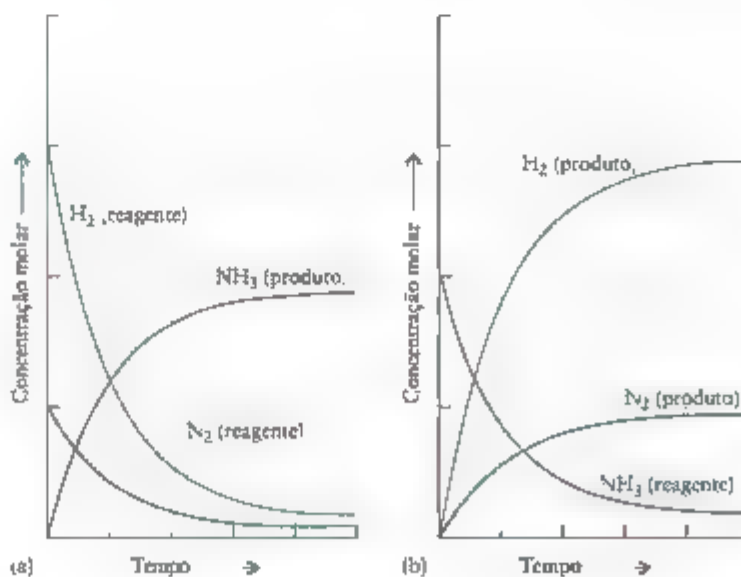



FIGURA 10.1 (a) Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2 e de H_2 decrescem, e a de NH_3 aumenta com o tempo, até que finalmente elas atingem valores correspondentes a uma mistura na qual os três estão presentes e não ocorrem outras mudanças aparentes. (b) Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe até atingir a composição de uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio. (Os dois gráficos correspondem a experimentos feitos em duas temperaturas diferentes; logo, eles correspondem a duas composições diferentes no equilíbrio.)

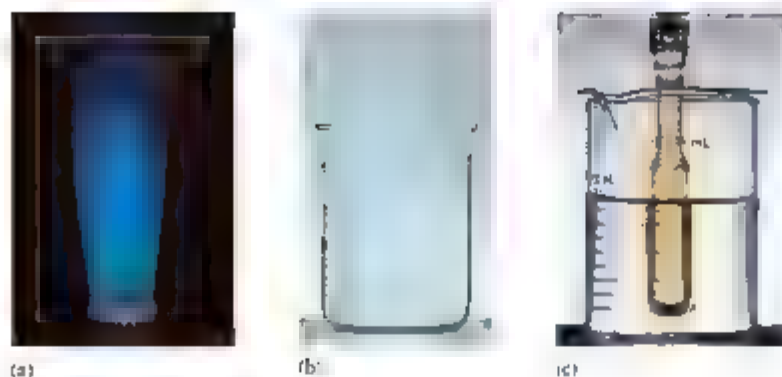
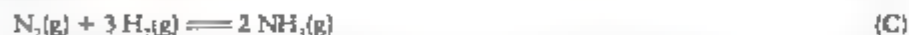



FIGURA 10.2 (a) O metano queima no ar com uma chama firme, mas, como matéria está sendo adicionada e removida, a reação não está em equilíbrio. (b) Esta amostra de glicose no ar não muda de composição, porém, não está ainda em equilíbrio com seus produtos de combustão. A reação é muito lenta na temperatura normal. (c) O dióxido de nitrogênio (um gás marrom) e o tetróxido de dinitrogênio (um sólido incolor volátil) estão em equilíbrio neste recipiente. Podemos afirmar isso porque podemos ver, após uma pequena mudança de temperatura, que a composição de equilíbrio se ajusta a um novo valor.

aumenta à medida que mais amônia se forma. No equilíbrio, a amônia se decompõe rapidamente assim que é formada. Como fizemos para as transições de fases, expressamos este estado de equilíbrio dinâmico substituindo a seta da equação pelos "arpões" que indicam o equilíbrio:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad (C)$$

Todos os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos. Embora não ocorra mudança no equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a acontecer. Como veremos adiante, os equilíbrios dinâmicos respondem a variações de temperatura e pressão e a adição de uma pequena quantidade de reagente pode alterar a composição final. Uma reação que não está ocorrendo (como a mistura de hidrogênio e oxigênio na temperatura e pressão normais, não responde a pequenas mudanças das condições e, portanto, não está em equilíbrio.

Ponto para pensar: Você pode pensar em um experimento que mostre que um equilíbrio químico é dinâmico? Pense, talvez, em usar isótopos radioativos.

Podemos usar essas características para decidir se os três sistemas da Fig. 10.2 estão em equilíbrio. À primeira vista, parece que eles não estão mudando. Entretanto, quando o metano, CH_4, queima com uma chama constante para formar o gás dióxido de carbono e água (Fig. 10.2a), a reação de combustão não está em equilíbrio porque a composição não é constante (reagentes continuam a ser adicionados e os produtos se dissipam, sem reagir). A amostra de glicose não muda (Fig. 10.2b), mesmo se a deixarmos por um longo tempo. Porém, a glicose não está em equilíbrio com os produtos de sua combustão (dióxido de carbono e água) porque a velocidade da combustão é extremamente lenta na temperatura normal. A reação em fase gás (Fig. 10.2c), porém, está em equilíbrio porque, além de a composição ser constante, outros experimentos mostram que NO_2 forma N_2O_4 sem cessar e que N_2O_4 se decompõe em NO_2 na mesma velocidade.

Os critérios que identificam um equilíbrio químico são:

1. A reação direta e a reação inversa estão ocorrendo.
2. Elas estão fazendo isso na mesma velocidade (logo, não existe mudança aparente).

As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade das reações direta e inversa é a mesma e não há mudança de composição.

10.2 Equilíbrio e lei da ação das massas

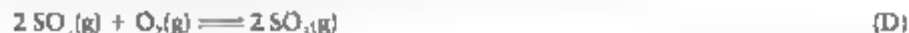
Em 1864, antes de Haber começar seu trabalho, os noruegueses Cato Guldberg (um matemático) e Peter Waage (um químico) haviam descoberto a relação matemática que resume a composição de uma mistura de reação em equilíbrio. Como um exemplo do trabalho deles, acompanhe, na Tabela 10.1, os dados da reação entre SO_2 e O_2:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad (D)$$

TABELA 10.1 Dados de equilíbrio e a constante de equilíbrio da reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ em 1000. K

P_{SO_2} (bar)	P_{O_2} (bar)	P_{SO_3} (bar)	K*
0,660	0,390	0,0840	0,0415
0,0380	0,220	0,00360	0,0409
0,110	0,110	0,00750	0,0423
0,950	0,880	0,180	0,0408
1,44	1,98	0,410	0,0409

K médio: 0,0413

Em cada um desses cinco experimentos, cinco misturas de três gases com composições iniciais diferentes foram preparadas e atingiram o equilíbrio em 1000. K. A composição das misturas no equilíbrio e a pressão total, P, foram determinadas. Inicialmente, os dados pareciam não fazer sentido. Guldberg e Waage, entretanto, notaram uma relação extraordinária. O valor da quantidade

$$K = \frac{(P_{SO_3}/P°)^2}{(P_{SO_2}/P°)^2(P_{O_2}/P°)}$$

era aproximadamente o mesmo em todos os experimentos, independentemente das composições iniciais. Aqui, P_J é a pressão parcial do gás J no equilíbrio e $P° = 1$ bar é a pressão padrão. Observe que K não tem unidades, porque as unidades de P_J são canceladas pelas unidades de $P°$ em todos os termos. Para simplificar, daqui para a frente escreveremos simplesmente

$$K = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}}$$

em que P_J é tomado como o valor numérico da pressão em bars.

Dentro do erro experimental, Guldberg e Waage obtiveram o mesmo valor de K para todas as composições iniciais da mistura de reação. Esse importante resultado mostra que K é característico da composição da mistura de reação no equilíbrio, em uma dada temperatura. Ele é conhecido como a **constante de equilíbrio** da reação. A **lei de ação das massas** resume esse resultado. Ela estabelece que, no equilíbrio, *a composição da mistura de reação pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio* e que, para qualquer reação entre gases que podem ser tratados como ideais,

$$K = \left\{\frac{\text{pressão parcial dos produtos}}{\text{pressão parcial dos reagentes}}\right\}_{\text{equilíbrio}} \quad (1a)$$

com cada pressão parcial elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico da equação química balanceada da reação. Não escreveremos "equilíbrio" para as expressões de K. Assim, se estamos interessados na reação

$$a\,A(g) + b\,B(g) \rightleftharpoons c\,C(g) + d\,D(g) \quad (E)$$

e se todos os gases são tratados como ideais, podemos escrever

$$K = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} \quad (1b)^*$$

em que os valores numéricos das pressões parciais são tomados no equilíbrio (em bars).

EXEMPLO 10.1

Escrever a expressão da constante de equilíbrio

Escreva a constante de equilíbrio da reação de síntese da amônia, reação C.

PLANEJE Escreva a constante de equilíbrio com a pressão parcial do produto no numerador, elevada à potência igual a seu coeficiente na equação balanceada. Faça o mesmo para os reagentes, mas coloque suas pressões parciais no denominador.

RESOLVA

De $K = (P_C)^c(P_D)^d/(P_A)^a(P_B)^b$,

$$K = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3}$$

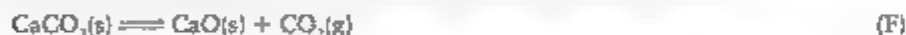
Como já explicamos, cada P_J dessa expressão deve ser interpretado como P_J/P°.

Teste 10.1A Escreva a expressão da constante de equilíbrio da reação $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$.

[***Resposta:*** $K = (P_{NO})^4(P_{H_2O})^6/(P_{NH_3})^4(P_{O_2})^5$]

Teste 10.1B Escreva a expressão da constante de equilíbrio da reação $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$.

Nós usamos uma medida diferente de concentração para escrever as expressões das constantes de equilíbrio de reações que envolvem espécies que não são gases. Assim, para uma espécie J que forma uma solução líquida ou sólida ideal, a pressão parcial, na expressão de K, é substituída pela molaridade [J] relativa à molaridade padrão $c^{\circ} = 1$ mol·L⁻¹. Embora K devesse ser escrito em termos da razão sem dimensões $[J]/c^{\circ}$, é comum escrever K em termos somente de [J] e interpretar cada [J] como a molaridade sem as unidades. Descobriu-se empiricamente (e a termodinâmica o justifica) que os líquidos puros ou os sólidos não devem aparecer em K. Assim, ainda que $CaCO_3(s)$ e $CaO(s)$ participem do equilíbrio

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad \text{(F)}$$

eles não aparecem na expressão da constante de equilíbrio, que é $K = P_{CO_2}/P^{\circ}$ (ou, mais simplesmente, $K = P_{CO_2}$).

Podemos resumir essas regras empíricas pela introdução do conceito de **atividade**, a_J, de uma substância J:

Substância	Atividade	Forma simplificada
gás ideal	$a_J = P_J/P^{\circ}$	$a_J = P_J$
soluto em uma solução diluída	$a_J = [J]/c^{\circ}$	$a_J = [J]$
um sólido ou um líquido puros	$a_J = 1$	$a_J = 1$

Note que todas as atividades são números puros e, portanto, não têm unidades. Quando usamos a forma simplificada da constante de equilíbrio, a atividade é o valor numérico da pressão em bars ou o valor numérico da molaridade em mols por litro.

Neste ponto, as atividades podem ser consideradas simplesmente como quantidades empíricas que foram introduzidas para facilitar a escrita da expressão de K. Em trabalhos mais complexos, as atividades são usadas para levar em consideração desvios do comportamento ideal e para poder incluir os gases reais e as soluções reais, em que as interações intermoleculares são importantes. Nestes casos, a atividade de uma substância pode ser muito diferente da pressão ou da concentração calculadas. Entretanto, nos gases sob pressões baixas e nas soluções diluídas que nos interessam aqui, podemos ignorar as interações entre moléculas e olhar as atividades como uma maneira simples e uniforme de escrever expressões gerais para as constantes de equilíbrio e outras quantidades que encontraremos em breve. Temos de lembrar, porém, que, como estamos considerando o comportamento ideal, essas expressões são aproximadas.

Ponto para pensar: Como podem as interações intermoleculares e interiônicas afetar o valor da atividade?

O uso de atividades permite escrever uma expressão geral para a constante de equilíbrio de qualquer reação:

$$K = \left\{\frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}}\right\}_{\text{equilíbrio}} \qquad \text{(2a)}$$

Mais especificamente, para uma versão generalizada da reação E, sem identificar as fases,

$$a\,A(g) + b\,B(g) \rightleftharpoons c\,C(g) + d\,D(g) \qquad K = \frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b} \tag{2b}$$ *

Como as atividades não têm unidades, o mesmo acontece com K.

Uma nota em boa prática: Em alguns casos, você encontrará uma constante de equilíbrio escrita como K_P para lembrá-lo de que ela está expressa em termos de pressões parciais. O subscrito P, entretanto, é desnecessário porque, por definição, as constantes de equilíbrio de reações em fase gás são expressas em termos de pressões parciais.

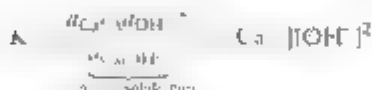
Os equilíbrios químicos em que todos os reagentes e produtos estão na mesma fase são chamados de **equilíbrios homogêneos**. Os equilíbrios C, D e E são homogêneos. Os equilíbrios em sistemas com mais de uma fase são chamados de **equilíbrios heterogêneos**. O equilíbrio F é heterogêneo. O mesmo acontece com o equilíbrio entre vapor de água e água líquida em um sistema fechado:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \tag{G}$$

Nessa reação, existe uma fase gás e uma fase líquido. O equilíbrio entre um sólido e sua solução saturada é, também, heterogêneo:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \tag{H}$$

As constantes de equilíbrio das reações heterogêneas são também dadas pela expressão geral da Eq. 2. Tudo que temos de lembrar é que a atividade dos sólidos ou dos líquidos puros é 1. Por exemplo, para o equilíbrio do hidróxido de cálcio (reação H),

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}}(a_{OH^-})^2}{\underbrace{a_{Ca(OH)_2}}_{1\ (\text{sólido puro})}} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

porque o hidróxido de cálcio é um sólido puro. O hidróxido de cálcio tem de estar presente para que o equilíbrio se estabeleça, mas ele não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Lembre que cada [J] representa a concentração molar de J sem as unidades. Da mesma forma, no equilíbrio entre o níquel sólido, o gás monóxido de carbono e o gás carbonila de níquel, que é usado na purificação de níquel,

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g) \qquad K = \frac{a_{Ni(CO)_4}}{a_{Ni}(a_{CO})^4} = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{(P_{CO})^4}$$

Como no caso do hidróxido de sódio em equilíbrio, o sólido puro níquel tem de estar presente no equilíbrio para que este se estabeleça, mas não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

Teste 10.2A Escreva a constante para o equilíbrio entre oxigênio atmosférico e oxigênio dissolvido em água, $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq)$.

[*Resposta:* $K = [O_2]/P_{O_2}$]

Teste 10.2B Escreva a constante de equilíbrio da reação $Zn(s) + 2\,HCl(aq) \rightleftharpoons ZnCl_2(aq) + H_2(g)$.

Algumas reações em solução envolvem o solvente como reagente ou produto. Quando a solução é muito diluída, a variação de concentração do solvente em virtude da reação é insignificante. Nesses casos, o solvente é tratado como uma substância pura e ignorado ao escrever K. Em outras palavras,

Para um solvente quase puro: $a_{solvente} = 1$

Um último ponto a considerar é que, quando uma reação envolve compostos iônicos completamente dissociados em solução, a constante de equilíbrio deve ser escrita para a equação iônica simplificada, usando a atividade de cada tipo de íon.

Teste 10.3A Escreva a constante de equilíbrio da reação de nitrato de prata com hidróxido de sódio: $2\,AgNO_3(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightleftharpoons Ag_2O(aq) + 2\,NaNO_3(aq) + H_2O(l)$. Lembre-se de usar a equação iônica simplificada.

[*Resposta:* $K = 1/[Ag^+]^2[OH^-]^2$]

Teste 10.3B Escreva a constante de equilíbrio K de $P_4(s) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$.

Cada reação tem sua constante de equilíbrio característica, com um valor que só pode ser alterado pela variação da temperatura (Tabela 10.2). O resultado empírico extraordinário, que justificaremos na próxima seção, é que, *independentemente da composição inicial de uma mistura de reação, a composição tende a se ajustar até que as atividades levem ao valor característico de K daquela reação, naquela temperatura* (Fig. 10.3).

FIGURA 10.3 Se começarmos com os reagentes puros ou com os produtos puros, a mistura de reação sempre tenderá para uma mistura de reagentes e produtos cuja composição é definida pela constante de equilíbrio da reação na temperatura do experimento.

TABELA 10.2 Constantes de equilíbrio de várias reações

Reação	T (K)*	K	K_c[†]
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$	300	$4{,}0 \times 10^{31}$	$4{,}0 \times 10^{31}$
	500	$4{,}0 \times 10^{18}$	$4{,}0 \times 10^{18}$
	1000	$5{,}1 \times 10^{8}$	$5{,}1 \times 10^{8}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$	300	$1{,}9 \times 10^{17}$	$1{,}9 \times 10^{17}$
	500	$1{,}3 \times 10^{10}$	$1{,}3 \times 10^{10}$
	1000	$3{,}8 \times 10^{4}$	$3{,}8 \times 10^{4}$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$	298	794	794
	500	160	160
	700	54	54
$2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$	300	377	377
	500	32	32
	1000	5	5
$2\,HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$	100	0,52	0,52
	500	0,28	0,28
	1000	0,26	0,26
$F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$	500	$3{,}0 \times 10^{-11}$	$7{,}3 \times 10^{-13}$
	1000	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^{-4}$
	1200	0,27	$2{,}7 \times 10^{-3}$
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$	1000	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
	1200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$	1000	$3{,}4 \times 10^{-5}$	$4{,}1 \times 10^{-7}$
	1200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$	800	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$3{,}1 \times 10^{-5}$
	1000	0,26	$3{,}1 \times 10^{-3}$
	1200	6,8	$6{,}8 \times 10^{-2}$
$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$	298	$6{,}8 \times 10^{5}$	$4{,}2 \times 10^{8}$
	400	41	$4{,}5 \times 10^{4}$
	500	$3{,}6 \times 10^{-2}$	62
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	298	$4{,}0 \times 10^{24}$	$9{,}9 \times 10^{25}$
	500	$2{,}5 \times 10^{10}$	$1{,}0 \times 10^{12}$
	700	$3{,}0 \times 10^{4}$	$1{,}7 \times 10^{6}$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$	298	0,15	$6{,}1 \times 10^{-3}$
	400	47,9	1,44
	500	$1{,}7 \times 10^{3}$	41

*Três algarismos significativos.
†K_c é a constante de equilíbrio em termos das concentrações molares dos gases (Seção 10.6).

A composição de uma mistura de reação no equilíbrio é descrita pela constante de equilíbrio, que é igual às atividades dos produtos (elevadas a potências iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada da reação) divididas pelas atividades dos reagentes (elevadas a potências iguais a seus coeficientes estequiométricos).

10.3 Origem termodinâmica das constantes de equilíbrio

A descrição do equilíbrio, feita por Guldberg e Waage, era inteiramente empírica. Hoje, porém, os químicos sabem que a lei da ação das massas é uma consequência da termodinâmica e que a forma aparentemente misteriosa de K vem de considerações da termodinâmica, em última análise, da expressão da entropia de mistura dos reagentes e produtos que se formam. A energia livre de Gibbs de uma mistura de reação depende das pressões parciais ou concentrações de reagentes e produtos. Portanto, a tendência de uma reação de ir adiante ou reverter é determinada por essas pressões ou concentrações.

As reações químicas têm a tendência de ocorrer espontaneamente até o equilíbrio, mas a direção da reação depende da composição da mistura de reação. Em temperatura e pressão constantes:

- Quando a mistura de reação ainda não formou produtos em quantidade suficiente para alcançar o equilíbrio, a direção espontânea das mudanças é no sentido da formação de mais produtos e $\Delta G < 0$ para a reação direta.
- Se a mistura de reação tem excesso de produtos, a reação *inversa* é espontânea e $\Delta G > 0$, para a reação direta (e $\Delta G < 0$ para a reação inversa).
- Para a reação em equilíbrio, não existe tendência de espontaneidade em nenhuma das direções, direta ou inversa, e $\Delta G = 0$.

FIGURA 10.4 Variação da energia livre de Gibbs de uma mistura de reação de acordo com a composição. A mistura de reação tem a tendência espontânea de mudar na direção da menor energia livre de Gibbs. Observe que ΔG é a inclinação da linha em cada composição e que $\Delta G°$ é a diferença entre as energias livres padrão molares dos reagentes puros e dos produtos puros.

Claramente, ΔG varia de acordo com as mudanças das proporções de reagentes e produtos. A composição da mistura de reação no equilíbrio é aquela em que ΔG é *zero* (Fig. 10.4). Como podemos ver no gráfico, em qualquer ponto durante a reação o sinal de ΔG é dado pela inclinação da curva que mostra a variação de G de acordo com a composição naquele ponto: para a esquerda da composição de equilíbrio, a inclinação é negativa, e para a direita, ela é positiva. No equilíbrio, no ponto mais baixo da curva, a inclinação é zero.

O valor de ΔG em um determinado ponto da reação é a diferença entre a energia livre de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes *nas pressões parciais ou concentrações que eles têm naquele ponto*, ponderadas pelos coeficientes estequiométricos interpretados como a quantidade em mols.

$$\Delta G = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes}) \qquad \text{Unidades: quilojoules} \qquad (3a)$$

(Esta é a Eq. 18 do Capítulo 8.) Será útil, às vezes, interpretar o n que aparece na Eq. 3a como um número puro (e não como quantidade de mols), de modo que, se n = 2 mols, por esta convenção usamos n = 2. Para indicar que estamos usando esta convenção "molar" (molar, porque as unidades de ΔG passam a ser quilojoules por mol), acrescentamos o subscrito r a ΔG (r para reação) e escrevemos

$$\Delta G_r = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes}) \qquad \text{Unidades: quilojoules por mol} \qquad (3b)$$

Explicaremos adiante (na seção "Como Fazemos Isso?") onde e por que, exatamente, é necessário utilizar esta convenção "molar".

As energias livres de Gibbs molares dos reagentes e produtos mudam durante o desenvolvimento da reação, logo ΔG também muda. É muito importante distinguir esta energia livre de Gibbs de reação, ΔG, da energia livre de Gibbs *padrão* da reação, $\Delta G°$, que não muda durante a reação:

- ΔG é a diferença de energia livre de Gibbs molar entre os produtos e os reagentes em um momento específico da reação.

- $\Delta G°$ é a diferença de energia livre de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes em seus estados padrão e pode ser calculada a partir das energias livres de Gibbs padrão de formação

$$\Delta G° = \sum n\Delta G_f°(\text{produtos}) - \sum n\Delta G_f°(\text{reagentes}) \qquad (3c)$$

(Esta é a Eq. 20 do Capítulo 8.) Poderíamos escrever esta equação na convenção molar, também, como $\Delta G_r°$, e, neste caso, os n seriam interpretados como números puros.

Uma nota em boa prática Lembre-se de que o estado padrão de uma substância é sua forma pura na pressão de 1 bar (Seção 7.15). No caso de um soluto, o estado padrão é a concentração de 1 mol·L^{-1}. Sólidos e líquidos puros podem ser sempre considerados como estando em seu estado padrão se a pressão estiver próxima de 1 bar.

Para saber como ΔG muda com a composição, precisamos saber como a energia livre de Gibbs molar de cada substância varia conforme sua pressão parcial, no caso de gases, ou sua concentração, no caso de um soluto. Vimos (na Seção 9.3) que a energia livre de Gibbs molar de um gás ideal, J, está relacionada à pressão parcial, P_J, por

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln (P_J/P°) \qquad (4a)$$

Note que, como ln 1 = 0, $G_m(J)$ tem o valor padrão, $G_m°(J)$, quando P_J = 1 bar. Argumentos termodinâmicos (que não reproduziremos aqui) mostram que uma expressão semelhante se aplica a solutos e substâncias puras. Em cada caso, podemos escrever a energia livre de Gibbs molar de uma substância J como

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln a_J \qquad (4b)^*$$

com a atividade definida como na Seção 10.2. Para um gás ideal, a Eq. 4b é igual à Eq. 4a. Para um soluto em uma solução ideal, $a_J = [J]/c°$ e a Eq. 4b torna-se

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln ([J]/c°) \qquad (4c)$$

Observe que $G_m(J)$ tem o valor padrão, $G_m°(J)$, quando [J] = 1 mol·L^{-1}. Para um sólido ou líquido puros, $a_J = 1$, logo

$$G_m(J) = G_m°(J) \qquad (4d)$$

Isto é, para um sólido ou líquido puros, a energia livre de Gibbs molar tem sempre o valor padrão (se a pressão for 1 bar).

Agora, estamos prontos para encontrar o valor de ΔG em qualquer ponto da reação a partir da composição da mistura de reação naquele ponto.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para usar corretamente as unidades, temos de usar a convenção "molar" neste cálculo (na qual os n são números puros e incluímos o subscrito r em ΔG_r) e os coeficientes estequiométricos da reação E como números puros. Para encontrar uma expressão para ΔG_r, substituímos na Eq. 4 cada substância da Eq. 3a. Por exemplo, para a reação geral E,

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= \{cG_m(C) + dG_m(D)\} - \{aG_m(A) + bG_m(B)\}\\ &= \{c[G_m°(C) + RT \ln a_C] + d[G_m°(D) + RT \ln a_D]\}\\ &\qquad - \{a[G_m°(A) + RT \ln a_A] + b[G_m°(B) + RT \ln a_B]\}\\ &= \{cG_m°(C) + dG_m°(D)\} - \{aG_m°(A) + bG_m°(B)\}\\ &\qquad + RT\{(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)\}\end{aligned}$$

Note que a combinação dos quatro primeiros termos da equação final é a energia livre de Gibbs padrão, $\Delta G_r°$, da reação (Eq. 19 do Capítulo 8),

$$\Delta G_r° = \{cG_m°(C) + dG_m°(D)\} - \{aG_m°(A) + bG_m°(B)\}$$

Portanto,

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\{(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)\}$$

Podemos, também, simplificar os termos em logaritmos:

$$\text{De } a \ln x = \ln x^a, \quad (c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B) =$$
$$(\ln a_C^c + \ln a_D^d) - (\ln a_A^a + \ln a_B^b)$$

$$\text{De } \ln x + \ln y = \ln xy, \quad (\ln a_C^c + \ln a_D^d) - (\ln a_A^a + \ln a_B^b) =$$
$$\ln a_C^c a_D^d - \ln a_A^a a_B^b$$

$$\text{De } \ln x - \ln y = \ln (x/y), \quad \ln a_C^c a_D^d - \ln a_A^a a_B^b = \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

No total, portanto,

$$(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B) = \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Juntando os resultados, podemos escrever:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Uma nota em boa prática Observe que, ao usar a convenção "molar", as unidades se acordam: RT é uma energia molar (em joules por mol), assim como os termos referentes às duas energias livres de Gibbs. Você deve usar sempre a convenção molar quando o termo RT aparece em uma equação sem ser multiplicado por uma quantidade em mols.

A expressão que acabamos de obter pode ser escrita como

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \qquad (5)^*$$

com o **quociente de reação, Q**, definido como

$$Q = (a_C)^c(a_D)^d/(a_A)^a(a_B)^b \qquad (6)$$

A Eq. 5 mostra que a energia livre de Gibbs da reação varia com as atividades (pressões parciais de gases ou molaridades de solutos) dos reagentes e produtos. A expressão de Q tem a mesma forma da expressão de K, mas as atividades referem-se a *qualquer* estágio da reação.

EXEMPLO 10.2

Cálculo da variação na energia livre de Gibbs a partir do quociente de reação

A energia livre de Gibbs padrão da reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$ é $\Delta G_r^\circ = -141{,}74$ kJ·mol^{-1} em 25,00°C. (a) Qual é a energia livre de Gibbs de reação quando a pressão parcial de cada gás é 100. bar? (b) Qual é a direção espontânea da reação nessas condições?

PLANEJE Calcule o quociente da reação e substitua-o, bem como a energia livre de Gibbs padrão de reação, na Eq. 5. Se $\Delta G_r < 0$, a reação direta é espontânea na composição dada. Se $\Delta G_r > 0$, a reação inversa é espontânea na composição dada. Se $\Delta G_r = 0$, não há tendência para reagir em direção alguma e a reação está em equilíbrio. Em 298,15 K, $RT = 2{,}479$ kJ·mol^{-1}.

RESOLVA

(a) De $Q = a_{SO_3}^2/a_{SO_2}^2 a_{O_2} = P_{SO_3}^2/P_{SO_2}^2 P_{O_2}$,

$$Q = \frac{(100.)^2}{(100.)^2 \times (100.)} = 1{,}00 \times 10^{-2}$$

De $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$,

$$\Delta G_r = -141{,}74\ \text{kJ·mol}^{-1} + (2{,}479\ \text{kJ·mol}^{-1}) \ln (1{,}00 \times 10^{-2})$$
$$= -153{,}16\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

b) Como a energia livre de Gibbs de reação é negativa, a formação dos produtos é espontânea (como indicado pela região verde do diagrama) nesta composição e temperatura.

Teste 10.4A A energia livre de Gibbs padrão da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ é $\Delta G_r^\circ = -21{,}1\ \text{kJ·mol}^{-1}$ em 500. K, (em que $RT = 4{,}16\ \text{kJ·mol}^{-1}$). Qual é o valor de ΔG_r em 500 K, quando as pressões parciais dos gases são $P_{H_2} = 1{,}5$ bar, $P_{I_2} = 0{,}88$ bar e $P_{HI} = 0{,}065$ bar? Qual é a direção espontânea da reação?

[*Resposta:* $-45\ \text{kJ·mol}^{-1}$, na direção dos produtos]

Teste 10.4B A energia livre de Gibbs padrão da reação $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ é $\Delta G_r^\circ = +4{,}73\ \text{kJ·mol}^{-1}$, em 298 K. Qual é o valor de ΔG_r quando as pressões parciais dos gases são $P_{N_2O_4} = 0{,}80$ bar e $P_{NO_2} = 2{,}10$ bar? Qual é a direção espontânea da reação?

Chegamos agora ao ponto mais importante deste capítulo. No equilíbrio, as atividades (pressões parciais ou molaridades) de todas as substâncias que participam da reação estão em seu valor de equilíbrio. Neste ponto, a expressão de Q em que as atividades estão em seu valor de equilíbrio, torna-se igual à constante de equilíbrio, K, da reação. Isto é,

$$\text{No equilíbrio, } Q = K \qquad (7)$$

A termodinâmica explicou a estranha forma de K: ela é uma consequência direta da Eq. 4b, que mostra como a energia livre de Gibbs de uma substância depende de sua atividade e que K é simplesmente o valor de Q quando todas as espécies estão em seus valores de equilíbrio.

Podemos dar, agora, mais um passo importante. Sabemos que, no equilíbrio, $\Delta G_r = 0$, e acabamos de ver que, no equilíbrio, $Q = K$. Segue, da Eq. 5, que, no equilíbrio,

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$$

e, portanto, que

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \qquad (8)^*$$

Essa equação fundamental liga as quantidades termodinâmicas – que estão disponíveis em tabelas de dados termodinâmicos – e a composição de um sistema em equilíbrio. Observe que:

- Se ΔG_r° é negativo, $\ln K$ deve ser positivo e, portanto, $K > 1$; os produtos são favorecidos no equilíbrio.
- Se ΔG_r° é positivo, $\ln K$ deve ser negativo e, portanto, $K < 1$; os reagentes são favorecidos no equilíbrio.

Uma nota em boa prática: Sempre escreva a Eq. 8 com o símbolo do estado padrão. Observe, também, que para que as unidades estejam corretas em ambos os lados (joule por mol), como especificado pela presença de RT sem estar multiplicado pela quantidade em mols, temos de usar a convenção "molar" para a energia livre de Gibbs.

EXEMPLO 10.3

Cálculo de *K* a partir da energia livre de Gibbs padrão de reação

A energia livre de Gibbs padrão de $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$ é $+1{,}70\ kJ \cdot mol^{-1}$, em 25,00C. Calcule a constante de equilíbrio dessa reação.

Antecipe Como a energia livre de Gibbs padrão é positiva, devemos esperar que a constante de equilíbrio seja inferior a 1.

PLANEJE Use a Eq. 8 com a temperatura em kelvins

RESOLVA

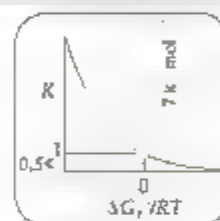
De $\Delta G_r° = -RT \ln K$ na forma $\ln K = -\Delta G_r°/RT$, convertendo primeiro as unidades de $\Delta G_r°$ para joules por mol e a temperatura para kelvins,

$$\ln K = -\frac{1{,}70 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{(8{,}3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (298{,}15\ K)}$$

$$= -\frac{1{,}70 \times 10^3}{8{,}3145 \times 298{,}15}$$

$$= -0{,}685$$

Tomando o logaritmo inverso ($e^{\ln x} = x$)

$$K = 0{,}50$$

Avalie Como esperado, a constante de equilíbrio é inferior a 1.

Uma nota em boa prática Como as funções exponenciais (logaritmos inversos, e^x) são muito sensíveis ao valor de x, execute toda a parte aritmética em uma só etapa para evitar erros de arredondamento.

Teste 10.5A Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular K a partir de $\Delta G_r°$ para $2\ N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ em 298 K.

[*Resposta:* $K = 0{,}15$]

Teste 10.5B Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular K a partir de $\Delta G_r°$ para $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$, em 298 K.

Podemos agora perceber por que algumas reações têm constantes de equilíbrio muito altas e, outras, muito baixas. Segue-se de $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$ e $\Delta G_r° = -RT \ln K$ que

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r°}{RT} = -\frac{\Delta H_r°}{RT} + \frac{\Delta S_r°}{R}$$

Quando tomamos os antilogaritmos de ambos os lados e usamos $e^{x+y} = e^x e^y$, temos

$$K = e^{-\Delta H_r°/RT + \Delta S_r°/R} = e^{-\Delta H_r°/RT} e^{\Delta S_r°/R} \quad (9)$$

Podemos ver que K deve ser pequeno se $\Delta H_r°$ for positivo. Uma reação endotérmica provavelmente terá $K < 1$ e não formará uma grande quantidade de produto. Somente se $\Delta S_r°$ for grande e positivo podemos esperar $K > 1$ para uma reação endotérmica. Inversamente, se uma reação é fortemente exotérmica, $\Delta H_r°$ é grande e negativo. Agora, podemos esperar $K > 1$ com os produtos sendo favorecidos. Em outras palavras, podemos esperar que as reações fortemente exotérmicas se completem.

O quociente de reação, Q, tem a mesma forma de K, a constante de equilíbrio, exceto que Q usa as atividades obtidas em um ponto arbitrário da reação. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de Gibbs padrão de reação por $\Delta G_r° = -RT \ln K$.

10.4 Grau de avanço da reação

Quando o $\Delta G_r°$ de uma reação é fortemente negativo, a reação quase se completa antes de atingir o equilíbrio e a mistura de reação no equilíbrio é formada quase que exclusivamente pelos produtos. Como as concentrações ou pressões parciais dos produtos aparecem no numerador de K, e as dos produtos no denominador, o numerador será grande e o denominador, pequeno. Portanto, o valor de K é grande. Em contraposição, quando o $\Delta G_r°$ de uma reação é fortemente positivo, o equilíbrio é rapidamente atingido antes que a reação avance muito, e o numerador é pequeno e o denominador é grande. Logo, K é pequeno.

Por exemplo, considere a reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) \qquad K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}P_{Cl_2}}$$

Experimentos mostram que $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ em 500. K. Um valor tão alto de K nos diz que o sistema não atinge o equilíbrio até que a maior parte dos reagentes tenha sido convertida em HCl. Na verdade, a reação praticamente se completa. Agora, imagine o equilíbrio

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = \frac{(P_{NO})^2}{P_{N_2}P_{O_2}}$$

Experimentalmente, obtém-se $K = 3{,}4 \times 10^{-21}$ em 800. K. O valor muito pequeno de K nos diz que o sistema atinge o equilíbrio quando uma quantidade muito pequena do produto se formou. Os reagentes N_2 e O_2 são as espécies dominantes no sistema em equilíbrio.

Podemos resumir estes comentários para equações químicas escritas com os menores valores inteiros para os coeficientes estequiométricos, como (Fig. 10.5):

- Valores grandes de K (maiores do que aproximadamente 10^3): o equilíbrio favorece os produtos.
- Valores intermediários de K (no intervalo aproximado de 10^{-3} a 10^3): o equilíbrio não favorece os reagentes nem os produtos.
- Valores pequenos de K (inferiores a aproximadamente 10^{-3}): o equilíbrio favorece os reagentes.

O exemplo seguinte mostra como usar a constante de equilíbrio para calcular uma concentração de equilíbrio.

Reagentes
Produtos
$K = 10^{-3}$
$K \approx 1$
$K = 10^3$

FIGURA 10.5 O tamanho da constante de equilíbrio indica se os reagentes ou os produtos são favorecidos. Neste diagrama, os reagentes são representados por quadrados azuis e os produtos por quadrados amarelos. Observe que os reagentes são favorecidos quando K é pequeno (no alto), os produtos são favorecidos quando K é grande (embaixo) e os reagentes e produtos estão em quantidades iguais quando $K = 1$.

Como as constantes de equilíbrio devem ser elevadas a uma potência quando uma reação química é multiplicada por um fator, estas regras são apenas um guia geral.

EXEMPLO 10.4

Cálculo da composição de equilíbrio

Suponha que, em uma mistura em equilíbrio contendo HCl, Cl_2 e H_2, a pressão parcial de H_2 é 4,2 mPa e que a de Cl_2 é 8,3 mPa. Qual é a pressão parcial de HCl em 500. K, sabendo que $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ para $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$?

Antecipe Como a constante de equilíbrio é grande, devemos esperar uma grande pressão parcial de equilíbrio para o produto HCl.

PLANEJE No equilíbrio, as pressões parciais dos reagentes e dos produtos (em bars, 1 bar = 10^5 Pa) satisfazem a expressão para K. Portanto, rearranje a expressão para encontrar a concentração desconhecida e substitua os dados.

RESOLVA Primeiro converta as pressões parciais para bars usando 1 bar = 10^5 Pa: $P_{H_2} = 4{,}2 \times 10^{-8}$ bar, $P_{Cl_2} = 8{,}3 \times 10^{-8}$ bar. Escreva a expressão da constante de equilíbrio da equação química que foi dada.

Continua →

EXEMPLO 10.4 Continuação

De $K = (P_{HCl})^2/P_{H_2}P_{Cl_2}$, na forma P_{HCl} [illegible]

$$P_{HCl} = \{(4,0 \times 10^{18}) \times (4,2 \times 10^{-8}) \times (8,3 \times 10^{-6})\}^{1/2} = 1,2 \times 10^2$$

Avalie Como esperado, no equilíbrio, a pressão parcial do produto no sistema, 120 bar, é muito grande, em comparação com a pequena pressão parcial dos reagentes.

Teste 10.6A Suponha que as pressões parciais de H_2 e Cl_2 no equilíbrio sejam iguais a 1,0 μPa. Qual é a concentração molar de HCl no equilíbrio em 500. K, sabendo que $K = 4,0 \times 10^{18}$?

[***Resposta:*** P_{HCl} = 20. mbar]

Teste 10.6B Suponha que as pressões parciais no equilíbrio de N_2 e O_2 na reação $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$, em 800. K, são iguais a 52 kPa. Qual é a pressão parcial no equilíbrio (em pascais) de NO se $K = 3,4 \times 10^{-21}$ em 800. K?

Se K é grande, os produtos são favorecidos no equilíbrio (o equilíbrio "tende à direita"); se K é pequeno, os reagentes são favorecidos (o equilíbrio "tende à esquerda").

10.5 Direção da reação

Animação 10.6

FIGURA 10.6 Os tamanhos relativos do quociente da reação Q e da constante de equilíbrio K indicam a direção para a qual a reação tende a mudar. As flechas mostram que, quando $Q < K$, os reagentes formam produtos (à esquerda) e, quando $Q > K$, os produtos formam reagentes (à direita). Não existe tendência a mudanças quando o quociente é igual à constante de equilíbrio.

Suponha, agora, que o sistema que tratamos no Exemplo 10.4 não está no equilíbrio. Podemos conhecer, por exemplo, as concentrações de reagentes e produtos em algum estágio arbitrário de uma reação. Como podemos saber se, neste caso, ela está no equilíbrio ou se tem tendência a formar mais produtos ou a se decompor em reagentes? Para responder essa questão, é preciso, primeiro, conhecer a constante de equilíbrio. Talvez tenhamos de determiná-la experimentalmente ou calculá-la a partir de dados de energia livre de Gibbs padrão. Depois, é preciso calcular o quociente da reação, Q, a partir da composição real da mistura de reação, como foi descrito na Seção 10.3. Para predizer a tendência de uma determinada mistura de reagentes e produtos de formar mais produtos ou mais reagentes, é necessário comparar Q e K.

- Se $Q < K$, ΔG é negativo; as concentrações ou pressões parciais dos produtos estão muito baixas em relação às dos reagentes para o equilíbrio. Assim, a reação tem a tendência de se processar na direção dos produtos.
- Se $Q = K$, $\Delta G = 0$; a reação está na composição de equilíbrio e não tem tendência de mudar em nenhuma direção.
- Se $Q > K$, ΔG é positivo; a reação inversa é espontânea e os produtos tendem a se decompor nos reagentes.

A Figura 10.6 resume esse comportamento.

O mesmo padrão é visto quando fazemos o gráfico da energia livre de Gibbs de uma mistura de reação em função das mudanças de composição, como fizemos na Figura 10.4. A reação tende a se processar na direção da composição do ponto mais baixo da curva, porque essa é a direção da diminuição da energia livre de Gibbs. A composição do ponto mais baixo da curva – o ponto de energia livre de Gibbs mínima – corresponde ao equilíbrio. Para um sistema em equilíbrio, qualquer mudança, seja na direção da reação direta ou da inversa, levaria ao aumento da energia livre de Gibbs, logo, nem a reação direta nem a inversa seriam espontâneas. Quando o mínimo de energia livre de Gibbs está muito próximo dos produtos, o equilíbrio favorece fortemente os produtos e a reação "se completa" (Fig. 10.7a). Quando o mínimo de energia livre de Gibbs está muito próximo dos reagentes, o equilíbrio favorece fortemente os reagentes e a reação "não caminha" (Fig. 10.7b).

Uma nota em boa prática: Se uma reação é espontânea ou não, depende da composição, logo é melhor dizer que $K > 1$ para uma reação com $\Delta G°$ negativo do que dizer que ela é espontânea. Entretanto, no caso de reações com constantes de equilíbrio muito grandes, é pouco provável que a mistura de reagentes preparada no laboratório corresponda a $Q > K$, é habitual referir-se a estas reações como "espontâneas."

FIGURA 10.7 (a) A reação que tem potencial para se completar ($K > 1$) é aquela em que o mínimo da curva de energia livre de Gibbs (a posição de equilíbrio) está próximo dos produtos puros. (b) A reação que tem pouca tendência a formar produtos ($K < 1$) é aquela em que o mínimo da curva de energia livre de Gibbs está próximo dos reagentes puros.

EXEMPLO 10.5

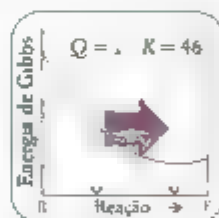
Predição da direção da reação

Uma mistura de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio, todos em 55 kPa, foi introduzida em um recipiente aquecido até 783 K. Nessa temperatura, $K = 46$ para $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$. Diga se HI tem tendência a se formar ou a se decompor em $H_2(g)$ e $I_2(g)$.

PLANEJE Se $Q > K$, os produtos se decompõem em reagentes até que suas concentrações correspondam a K. O contrário é verdadeiro se $Q < K$. Nesse caso, mais produtos se formam. Portanto, precisamos calcular Q e compará-lo com K.

RESOLVA Substitua os dados, levando em conta que 55 kPa é equivalente a 0,55 bar, no quociente de reação.

De $Q = (P_{HI})^2/P_{H_2}P_{I_2}$,

$$Q = \frac{(0{,}55)^2}{0{,}55 \times 0{,}55} = 1{,}0$$

Como $Q < K$, conclui-se que a reação tenderá a formar mais produtos e consumir os reagentes.

Teste 10.7A Uma mistura de H_2, N_2 e NH_3 com pressões parciais 22 kPa, 44 kPa e 18 kPa, respectivamente, foi preparada e aquecida até 500 K. Nessa temperatura, $K = 3{,}6\times10^{-2}$ para a reação C. Verifique se a amônia tende a se formar ou a se decompor.

[*Resposta:* $Q = 6{,}9$; tende a se decompor]

Teste 10.7B Para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$, em 298 K, $K = 0{,}15$. Uma mistura de N_2O_4 e NO_2 com pressões parciais iniciais de 2,4 e 1,2 bar, respectivamente, foi preparada a 298 K. Que compostos terão tendência a aumentar sua pressão parcial?

A reação apresenta tendência a formar produtos se $Q < K$ e a formar reagentes se $Q > K$.

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO

Vimos que o valor de uma constante de equilíbrio nos diz se devemos esperar uma concentração alta ou baixa de produto no equilíbrio. A constante também permite predizer a direção espontânea da reação em uma mistura de qualquer composição. Nas próximas três seções veremos como expressar a constante de equilíbrio, em termos de concentrações molares ou pressões parciais dos gases, e como predizer a composição, no equilíbrio, de uma mistura de reação, dado o valor da constante de equilíbrio da reação. Essa informação é decisiva para o sucesso de muitos processos industriais e é fundamental para a discussão de ácidos e bases nos próximos capítulos.

10.6 Constante de equilíbrio em termos das concentrações molares de gases

A constante de equilíbrio da Eq. 2 é definida em termos de atividades, que são interpretadas em termos de pressões parciais ou concentrações. Em K, os gases são *sempre* definidos na forma do valor numérico das pressões parciais em bars e os solutos, na forma do valor numérico das molaridades. Com frequência, porém, desejamos discutir o equilíbrio de fases de gases em termos de concentrações molares (a quantidade de mols de moléculas na fase gás dividida pelo volume do recipiente, $[J] = n/V$), e não em termos de pressões parciais. Para fazer isso, introduzimos a constante de equilíbrio K_c, que para a reação E é definida como

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{10}$$

em que as concentrações molares são elevadas a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico das espécies na equação química. Como de hábito, substituímos $[J]/c°$ por $[J]$, o valor numérico da concentração molar do gás J. Por exemplo, para a síntese da amônia no equilíbrio, reação C,

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \tag{11}$$

Somos livres para escolher K ou K_c para registrar a constante de equilíbrio de uma reação. É importante, entretanto, lembrar que os cálculos de uma constante de equilíbrio a partir de tabelas de dados termodinâmicos (energias livres de Gibbs de formação, por exemplo) e da Eq. 8 dão K, não K_c. Em alguns casos, temos de saber o valor de K_c após o cálculo de K a partir de dados termodinâmicos; logo, devemos ser capazes de interconverter essas duas constantes.

COMO FAZEMOS ISSO?

A estratégia geral usada para encontrar a relação entre K e K_c é substituir as pressões parciais que aparecem em K pelas concentrações molares e, desse modo, obter K_c. Para este cálculo, escrevemos as atividades como $P_J/P°$ e $[J]/c°$ e acompanhamos as unidades mantendo $P°$ e $c°$ em nossas expressões.

Nosso ponto de partida é a Eq. 1b na forma completa:

$$K = \frac{(P_C/P°)^c(P_D/P°)^d}{(P_A/P°)^a(P_B/P°)^b} = \frac{(P°)^{a+b}(P_C)^c(P_D)^d}{(P°)^{c+d}(P_A)^a(P_B)^b} = (P°)^{a+b-(c+d)}\frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}$$

A concentração molar de cada gás é $[J] = n/V$. Considerando o comportamento ideal, escrevemos a lei dos gases reais $P_JV = n_JRT$ como

$$P_J = \frac{n_JRT}{V} = RT\frac{n_J}{V} = RT[J]$$

Quando essa expressão é substituída, para cada gás na expressão de K, temos

$$\frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} = \frac{(RT[C])^c(RT[D])^d}{(RT[A])^a(RT[B])^b} = (RT)^{c+d-(a+b)}\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Neste ponto, reconhecemos que K_c, Eq. 10, na forma completa pode ser escrita como:

$$K_c = \frac{([C]/c°)^c([D]/c°)^d}{([A]/c°)^a([B]/c°)^b} = \frac{(c°)^{a+b}[C]^c[D]^d}{(c°)^{c+d}[A]^a[B]^b} = (c°)^{a+b-(c+d)}\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

e, portanto,

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{K_c}{(c°)^{a+b-(c+d)}}$$

Se substituirmos essa expressão na equação da razão das pressões parciais, temos

$$\frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} = (RT)^{c+d-(a+b)}\frac{K_c}{(c°)^{a+b-(c+d)}} = (c°RT)^{c+d-(a+b)}K_c$$

Concluímos que

$$K = (P^{\circ})^{-(a+b)+(c+d)}(c^{\circ}RT)^{(c+d)-(a+b)}K_c = \left(\frac{c^{\circ}RT}{P^{\circ}}\right)^{(c+d)-(a+b)}K_c$$

Uma boa maneira de lembrar a forma geral da expressão que acabamos de derivar e outras semelhantes é escrevê-la como

$$K = \left(\frac{c^{\circ}RT}{P^{\circ}}\right)^{\Delta n}K_c \qquad \textbf{(12a)*}$$

em que Δn é a variação do número das moléculas entre os reagentes e os produtos da equação química, calculado como $\Delta n = n_{produtos} - n_{reagentes}$ (logo, $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$ para a reação C). Se nenhum gás está envolvido na reação, ou se $\Delta n = 0$, então $K = K_c$. A mesma relação acontece entre Q e Q_c, o quociente da reação em termos de concentrações. A Eq. 12a é, com frequência, escrita na forma abreviada

$$K = (RT)^{\Delta n}K_c \qquad \textbf{(12b)}$$

mas a versão completa deixa as unidades mais claras e deve ser usada nos cálculos. A Tabela 10.2 lista alguns valores de K_c.

Ponto para pensar Suponha que os gases envolvidos em uma reação se comportam como gases reais com atrações moleculares significativas. O valor calculado de K_c pela Eq. 12 seria muito alto, muito baixo ou igual ao valor real?

EXEMPLO 10.6

Conversão entre K e K_c

Em 400.°C, a constante de equilíbrio K de $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ é $3{,}1 \times 10^4$. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

PLANEJE Como $P^{\circ} = 1$ bar e $c^{\circ} = 1$ mol·L^{-1}, é razoável usar R expresso em bars e litros, $R = 8{,}3145 \times 10^{-2}$ L·bar·K^{-1}·mol^{-1}, e lembrar que

$$\frac{P^{\circ}}{Rc^{\circ}} = \frac{1\ \text{bar}}{(8{,}3145 \times 10^{-2}\ \text{L·bar·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (1\ \text{mol·L}^{-1})} = 12{,}03\ \text{K}$$

Assim, a Eq. 12a pode ser escrita como

$$K = \left(\frac{T}{12{,}03\ \text{K}}\right)^{\Delta n}K_c$$

Para usar esta equação, identifique o valor de Δn na reação, converta a temperatura para a escala Kelvin e rearranje-a para resolver para K_c.

O que devemos levar em conta? Que os gases são ideais.

RESOLVA

Da equação química,

$$\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1 \quad \text{e} \quad T = 400. + 273{,}15\ \text{K} = 673\ \text{K}$$

De $K = (T/12{,}03\ \text{K})^{\Delta n}K_c$ na forma $K_c = (T/12{,}03\ \text{K})^{-\Delta n}K$,

$$K_c = \left(\frac{673\ \text{K}}{12{,}03\ \text{K}}\right) \times (3{,}1 \times 10^4) = 1{,}7 \times 10^6$$

Teste 10.8A A constante de equilíbrio, K, da síntese da amônia (reação C) é 41 em 127°C. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

[***Resposta:*** $\Delta n = -2$; logo, $K_c = 4{,}5 \times 10^4$]

Continua →

Teste 10.8B Em 127°C, a constante de equilíbrio K de $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ é 47,9. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

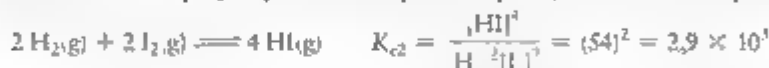
No caso de cálculos termodinâmicos, os equilíbrios em fase gás são expressos em termos de K. No caso de cálculos práticos, porém, eles podem ser expressos em termos de concentrações molares usando-se a Eq. 12.

10.7 Formas alternativas da constante de equilíbrio

As potências a que são elevadas as atividades na expressão das constantes de equilíbrio devem ser iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química, normalmente escritos com os menores coeficientes estequiométricos inteiros. Portanto, se mudarmos os coeficientes estequiométricos de uma equação química (por exemplo, multiplicando por um fator), então devemos nos certificar de que a constante de equilíbrio reflete essa mudança. Por exemplo, em 700 K,

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_{c1} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 54$$

Se reescrevermos a equação química multiplicando por 2, a constante de equilíbrio torna-se

$$2\,H_2(g) + 2\,I_2(g) \rightleftharpoons 4\,HI(g) \qquad K_{c2} = \frac{[HI]^4}{[H_2]^2[I_2]^2} = (54)^2 = 2{,}9 \times 10^3$$

Em geral:

- Se multiplicarmos uma equação química por um fator n, estaremos elevando K (e K_c) à enésima potência.

Vamos, agora, inverter a equação original da reação:

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(s)$$

Essa equação ainda descreve o mesmo equilíbrio, mas escrevemos sua constante de equilíbrio como

$$K_c' = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{54} = 0{,}019$$

Em geral:

- A constante de um equilíbrio escrito em uma direção é o inverso da constante do equilíbrio escrito na direção oposta.

Uma nota em boa prática. Como esses exemplos mostram, é importante especificar a equação química a que a constante de equilíbrio se refere.

Se uma equação química pode ser expressa como a soma de duas ou mais equações químicas,

- A constante de equilíbrio da reação total é o produto da constante de equilíbrio das reações parciais.

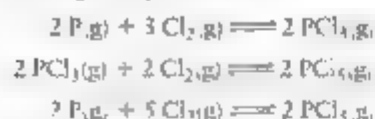
Por exemplo, considere as três reações em fase gás.

$$2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \qquad K_1 = \frac{P_{PCl_3}^{\,2}}{P_P^{\,2}\,P_{Cl_2}^{\,3}}$$

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g) \qquad K_2 = \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}\,P_{Cl_2}}$$

$$2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \qquad K_3 = \frac{P_{PCl_5}^{\,2}}{P_P^{\,2}\,P_{Cl_2}^{\,5}}$$

A terceira reação é a seguinte soma das duas primeiras reações (note que tivemos de multiplicar a segunda pelo fator 2):

$$2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g)$$
$$2\,PCl_3(g) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g)$$
$$2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g)$$

e a constante de equilíbrio, K_3, da reação total pode ser escrita

$$K_3 = \frac{(P_{PCl_5})^2}{P_{P}^{\,2}P_{Cl_2}^{\,5}} = \overbrace{\frac{P_{PCl_3}^{\,2}}{P_{P}^{\,2}P_{Cl_2}^{\,3}}}^{K_1} \times \overbrace{\left(\frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}\right)^2}^{K_2^2} = K_1K_2^2$$

Observe que, como usamos duas vezes a segunda reação na soma, sua constante de equilíbrio foi elevada à segunda potência.

TABELA 10.3 Relações entre as constantes de equilíbrio*

Equação química	Constante de equilíbrio
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_1
$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K_2 = 1/K_1 = K_1^{-1}$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K_3 = K_1^{\,n}$

*Para uma reação que pode ser expressa como a soma de outras reações, as constantes de equilíbrio são iguais ao produto das constantes de equilíbrio das reações participantes

Teste 10.9A Em 500. K, K de $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2\,HD(g)$ é igual a 3,6. Qual é o valor de K de $4\,HD(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + 2\,D_2(g)$?

Resposta: 0,077]

Teste 10.9B Em 500. K, K_c de $F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$ é igual a $7{,}3\times10^{[illegible]}$. Qual é o valor de K_c para $\frac{1}{2}F_2(g) \rightleftharpoons F(g)$?

A Tabela 10.3 resume as relações entre as constantes de equilíbrio para a mesma reação escritas de modos diferentes.

10.8 Uso das constantes de equilíbrio

A constante de equilíbrio de uma reação contém informações sobre a composição de equilíbrio em uma determinada temperatura. Entretanto, em muitos casos, só conhecemos a composição inicial da mistura de reação e temos informações, aparentemente incompletas, sobre a composição em equilíbrio. De fato, as informações que faltam normalmente podem ser inferidas a partir da estequiometria da reação. O procedimento mais fácil é compor uma **tabela de equilíbrio**, isto é, uma tabela que mostra a composição inicial, as mudanças necessárias para atingir o equilíbrio em termos de uma quantidade desconhecida x, e a composição final do equilíbrio. O procedimento está resumido na Caixa de Ferramentas 10.1 e é ilustrado nos exemplos que seguem.

CAIXA DE FERRAMENTAS 10.1 Como montar e usar uma tabela de equilíbrio

BASE CONCEITUAL

A composição de uma mistura de reação tende a ajustar-se até que as concentrações molares ou as pressões parciais dos gases garantam que $Q_c = K_c$ ou $Q = K$. Uma mudança na quantidade de um componente altera os demais segundo a estequiometria da reação.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a constante de equilíbrio da equação química balanceada (a equação deve ser dada porque os coeficientes estequiométricos são necessários para obter K). Monte, então, uma tabela de equilíbrio como mostramos aqui, com as colunas rotuladas pelas espécies que participam da reação. Na primeira linha, coloque a composição inicial (concentração molar ou pressão parcial) de cada espécie, mas ignore líquidos puros e sólidos. A primeira linha mostra como o sistema da reação foi preparado antes de a reação começar. Como sempre, use as unidades em concentração molar (em mols por litro) e pressão parcial (em bar). Omita sólidos e líquidos puros.

	Espécie 1	Espécie 2	Espécie 3
Composição inicial			
Mudança de composição			
Composição final			

Etapa 2 Descreva na segunda linha as mudanças de composição necessárias para que a reação atinja o equilíbrio. Quando não conhecer as mudanças, escreva uma delas como x, ou um múltiplo de x, e use a estequiometria da reação balanceada para expressar as demais mudanças em termos de x.

Etapa 3 Descreva, na terceira linha, a composição de equilíbrio, adicionando a mudança de composição (da etapa 2) ao valor inicial de cada substância (da etapa 1).

Embora a mudança de composição possa ser positiva (aumento) ou negativa (diminuição), o valor de cada concentração ou pressão parcial deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use a constante de equilíbrio para determinar o valor de x, a concentração molar ou a pressão parcial desconhecida no equilíbrio.

Uma nota em boa prática. Um bom hábito é a verificar a resposta, por substituição da composição de equilíbrio na expressão de K.

Uma técnica de aproximação pode simplificar muito os cálculos quando a mudança de composição (x) for menor do que cerca de 5% do valor inicial. Para usá-la, suponha que x é desprezível quando adicionado ou subtraído de um número. Assim, podemos substituir todas as expressões da forma $A + x$ ou $A - 2x$ por A. Quando x aparece sozinho (quando não é adicionado ou subtraído de outro número), ele não se altera. Logo, uma expressão como $(0,1 - 2x)^2x$ simplifica-se para $(0,1)^2x$, desde que $2x << 0,1$ (especificamente, se $2x < 0,005$). É importante verificar, no final dos cálculos, se o valor calculado de x é realmente inferior a cerca de 5% dos valores iniciais. Se isso não ocorre, então, devemos resolver a equação sem fazer a aproximação.

O procedimento da aproximação é ilustrado no Exemplo 10.7.

Em alguns casos, a equação completa para x é uma equação do segundo grau da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Quando o procedimento de aproximação não pode ser aplicado, usamos as soluções exatas dessa equação, que são

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Temos de decidir qual das duas soluções dadas por essa expressão é válida (a que tem sinal positivo ou a que tem sinal negativo antes da raiz quadrada) verificando que solução é quimicamente possível.

O Exemplo 10.8 ilustra esse procedimento.

Em algumas reações, a equação x, em termos de K, pode ser um polinômio de ordem superior. Se não é possível usar aproximações, uma forma de resolver a equação é usar um programa de computador para encontrar as raízes da equação.

EXEMPLO 10.7

Cálculo da composição de equilíbrio por aproximação

Sob certas condições, nitrogênio e oxigênio reagem para formar óxido de dinitrogênio, N_2O. Imagine que uma mistura de 0,482 mol de N_2 e 0,933 mol de O_2 é colocada em um balão de volume 10,0 L com formação de N_2O em 800. K, temperatura em que $K = 3,2 \times 10^{-28}$ para a reação $2\,N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2O(g)$. Calcule as pressões parciais dos gases na mistura no equilíbrio.

Antecipe Como a constante de equilíbrio é muito pequena, devemos esperar que o equilíbrio seja atingido com formação de uma quantidade muito pequena de produto.

PLANEJE Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 10.1.

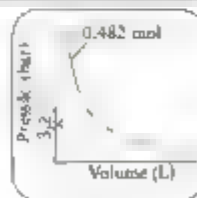
O que devemos levar em conta? Que a quantidade do produto formado é tão pequena que a mudança da pressão parcial dos reagentes é desprezível.

RESOLVA A constante de equilíbrio da reação é $K = (P_{N_2O})^2/(P_{N_2})^2P_{O_2}$.
As pressões parciais iniciais são

De $P_J = n_JRT/V$,

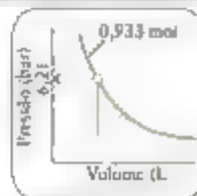
$$P_{N_2} = \frac{(0,482\ \text{mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2}\ \text{L·bar·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (800.\ \text{K})}{10,0\ \text{L}}$$

$$= 3,21\ \text{bar}$$

0,482 mol
Pressão (bar)
3,21
Volume (L)

De $P_J = n_JRT/V$,

$$P_{O_2} = \frac{(0,933\ \text{mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2}\ \text{L·bar·K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (800.\ \text{K})}{10,0\ \text{L}}$$

$$= 6,21\ \text{bar}$$

0,933 mol
Pressão (bar)
6,21
Volume (L)

e, portanto,

$$P_{N_2O} = 0$$

A estequiometria da reação implica que, se a pressão parcial de O_2 cai por um valor x, então a pressão parcial de N_2 cai $2x$ e a de N_2O aumenta $2x$. Como inicialmente não existe N_2O, a tabela de equilíbrio, com todas as pressões parciais em bars, é

	N_2	O_2	N_2O
Etapa 1 Pressão parcial inicial	3,21	6,21	0
Etapa 2 Mudança na pressão parcial	$-2x$	$-x$	$+2x$
Etapa 3 Pressão parcial final	$3,21 - 2x$	$6,21 - x$	$2x$

Etapa 4 De $K = (P_{N_2O})^2/(P_{N_2})^2(P_{O_2})$,

$$K = \frac{(2x)^2}{(3,21 - 2x)^2 \times (6,21 - x)}$$

Quando rearranjada, essa é uma equação cúbica (uma equação em x^3). É difícil resolver com exatidão as equações cúbicas, mas uma calculadora gráfica ou um programa matemático pode ser usado. Como K é muito pequeno, podemos supor que x também é muito pequeno e que podemos usar o procedimento de aproximação:

Substitua $3,21 - 2x$ por 3,21 e $6,21 - x$ por 6,21

$$K \approx \frac{(2x)^2}{(3,21)^2 \times (6,21)}$$

Rearranje a equação para x.

$$x \approx \left\{\frac{(3,21)^2 \times (6,21) \times K}{4}\right\}^{1/2}$$

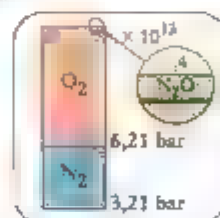
Substitua o valor de K

$$x \approx \left\{\frac{(3,21)^2 \times (6,21) \times (3,2 \times 10^{-28})}{4}\right\}^{1/2} = 7,2 \times 10^{-14}$$

O valor de $2x$ é muito pequeno, quando comparado com 3,21 (muito menor do que 5%), e nossa aproximação é válida. Podemos concluir que, no equilíbrio:

De $P_{N_2} = 3,21 - 2x$ bar, $P_{N_2} = 3,21$ bar

De $P_{O_2} = 6,21 - x$ bar, $P_{O_2} = 6,21$ bar

De $P_{N_2O} = 2x$ bar, $P_{N_2O} = 1,4 \times 10^{-13}$ bar

Avalie Como esperado, muito pouco produto se formou. Quando substituídos na expressão completa da constante de equilíbrio, esses valores levam a $K = 3,1 \times 10^{-28}$, em boa aproximação com o valor experimental.

Teste 10.10A As pressões parciais iniciais de nitrogênio e hidrogênio em um vaso rígido selado são 0,010 e 0,020 bar, respectivamente. A mistura é aquecida até uma temperatura em que $K = 0,11$ para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Quais são as pressões parciais de cada substância na mistura de reação no equilíbrio?

[*Resposta:* N_2, 0,010 bar; H_2, 0,020 bar; NH_3, $9,4 \times 10^{-5}$ bar]

Teste 10.10B O gás cloreto de hidrogênio foi introduzido em um balão que continha iodo sólido até que a pressão parcial atingisse 0,012 bar. Na temperatura do experimento, $K = 3,5 \times 10^{-32}$ para $2\,HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + Cl_2(g)$. Suponha que um pouco de I_2 permanece no equilíbrio. Quais são as pressões parciais de cada gás na mistura de reação no equilíbrio?

EXEMPLO 10.8

Cálculo da composição no equilíbrio com o uso de uma equação do segundo grau

Suponha que colocamos 3,12 g de PCl_5 em um recipiente de 500. mL e que a amostra atingiu o equilíbrio com os produtos de decomposição tricloreto de fósforo e cloro em 250 °C, com $K = 78,3$, para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. As três substâncias são gases em 250°C. Encontre a composição da mistura no equilíbrio em mols por litro.

Antecipe Como a constante de equilíbrio não é muito grande nem muito pequena, podemos esperar que as pressões parciais dos reagentes e dos produtos sejam da mesma ordem de grandeza no equilíbrio.

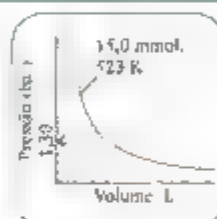
PLANEJE Use o procedimento geral da Caixa de Ferramentas 10.1

RESOLVA (a) A constante de equilíbrio é $K = P_{PCl_3}P_{Cl_2}/P_{PCl_5}$. Primeiro, calculamos a pressão parcial inicial do PCl_5 (as pressões parciais iniciais do PCl_3 e do Cl_2 são iguais a zero):

De $n_J = m_J/M_J$, a quantidade de PCl_5 adicionada é

$$n_{PCl_5} = \frac{3,12\ \text{g}}{208,24\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{3,12}{208,24}\ \text{mol}\ (= 0,0150\ \text{mol})$$

De $P_J = n_JRT/V$, a pressão parcial inicial de PCl5 é, portanto,

$$P_{PCl_5} = \left(\frac{3,12}{208,24}\ \text{mol}\right) \times \frac{(8,3145 \times 10^{-2}\ \text{L}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (523\ \text{K})}{0,500\ \text{L}}$$
$$= 1,30\ \text{bar}$$

Use $P_{PCl_5} = 1,30$ na expressão de K e faça a mudança de pressão parcial ser igual a $-x$ bar. Organize a seguinte tabela, com as pressões parciais em bars.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Etapa 1 Pressão parcial inicial	1,30	0	0
Etapa 2 Mudança na pressão parcial	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Pressão parcial de equilíbrio	$1,30 - x$	x	x

De $K = P_{PCl_3}P_{Cl_2}/P_{PCl_5}$

$$K = \frac{x^2}{1,30 - x}$$

Rearranje a equação:

$$x^2 + Kx - 1,30K = 0$$

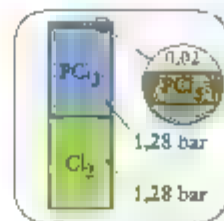
Substitua o valor de K

$$x^2 + 78,3x - 102 = 0$$

Resolva para x usando a fórmula quadrática $x = \{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}\}/2a$.

$$x = \frac{-78,3 \pm \{(78,3)^2 - 4 \times (-102)\}^{1/2}}{2}$$
$$= -79,6 \text{ ou } 1,28$$

Como as pressões parciais têm de ser positivas e como x é a pressão parcial de PCl_3, selecionamos 1,28 como a solução. Segue-se que, no equilíbrio,

De $P_{PCl_5} = 1{,}30 - x$ bar, $P_{PCl_5} = 1{,}30 - 1{,}28$ bar $= 0{,}02$ bar
De $P_{PCl_3} = x$ bar, $P_{PCl_3} = 1{,}28$ bar
De $P_{Cl_2} = x$ bar, $P_{Cl_2} = 1{,}28$ bar

Avalie Como esperado, as concentrações de equilíbrio dos reagentes e dos produtos têm valores da mesma ordem de grandeza. A Figura 10.8 mostra como a reação se aproxima do equilíbrio.

Teste 10.11A O monocloreto de bromo, BrCl, decompõe-se em bromo e cloro e atinge o equilíbrio $2BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$, com $K = 32$ em 500 K. Se, inicialmente, BrCl puro está presente na concentração 3,30 mbar, qual é sua pressão parcial na mistura em equilíbrio?

[*Resposta:* 0,3 mbar]

Teste 10.11B Cloro e flúor reagem em 2500. K para produzir ClF e atingem o equilíbrio $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,ClF(g)$ com $K = 20$. Se uma mistura de gases com $P_{Cl_2} = 0{,}200$ bar, $P_{F_2} = 0{,}100$ bar e $P_{ClF} = 0{,}100$ bar entra em equilíbrio em 2500. K, qual é a pressão parcial do ClF na mistura em equilíbrio?

FIGURA 10.8 Aproximação da composição da mistura de reação do equilíbrio quando PCl_5 se decompõe em um recipiente fechado. Note que as curvas de Cl_2 e PCl_3 estão superpostas porque aumentam do mesmo modo.

Para calcular a composição de uma reação em equilíbrio, organize uma tabela de equilíbrio em termos de mudanças das concentrações de reagentes e produtos, expresse a constante de equilíbrio conforme essas mudanças e resolva a equação resultante.

RESPOSTA DOS EQUILÍBRIOS A MUDANÇAS DE CONDIÇÕES

Como os equilíbrios são dinâmicos, eles respondem a mudanças das condições em que as reações ocorrem. Quando alteramos um equilíbrio por adição ou remoção de um reagente, o valor de ΔG varia e a composição muda até restaurar a condição $\Delta G = 0$. A composição também pode variar para se ajustar a mudanças de pressão ou temperatura. Nas seções seguintes, veremos como Haber usou essas propriedades para manipular o equilíbrio entre a amônia, o nitrogênio e o hidrogênio e aumentar a produção de amônia.

É relativamente fácil predizer como a composição de uma reação em equilíbrio tende a mudar quando as condições se alteram. O químico francês Henri Le Chatelier (Fig. 10.9) identificou os princípios gerais:

Princípio de Le Chatelier: Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação.

Esse princípio empírico, no entanto, não é mais do que uma regra prática. Ele não dá uma explicação nem permite previsões quantitativas. Entretanto, veremos que ele é consistente com a termodinâmica e, ao desenvolvermos a idéia, encontraremos as poderosas conclusões *quantitativas* que podem ser extraídas da termodinâmica.

10.9 Adição e remoção de reagentes

Começaremos por examinar as mudanças de composição do sistema. Imaginemos que a reação de síntese da amônia atingiu o equilíbrio (reação C). Vamos supor, agora, que introduzimos mais gás hidrogênio no sistema. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação tenderá a reduzir ao mínimo o efeito do aumento no número de moléculas de hidrogênio através da reação do hidrogênio com o nitrogênio. Como resultado, forma-se

FIGURA 10.9 Henri Le Chatelier (1850-1936).

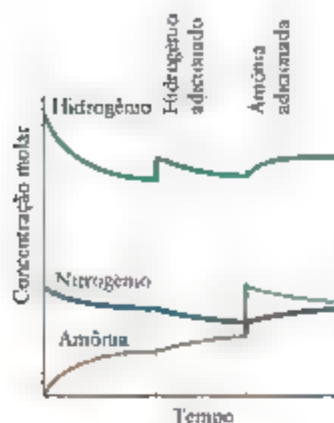



FIGURA 10.10 Estes gráficos mostram as variações de composição que podem ser esperadas quando excesso de hidrogênio e, depois, amônia são adicionados a uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio. Observe que a adição de hidrogênio resulta na formação de amônia, enquanto a adição de amônia leva à decomposição de um pouco da amônia adicionada. Em ambos os casos, a mistura ajusta-se a uma composição que está de acordo com a constante de equilíbrio.

mais amônia. Se, em vez de hidrogênio, tivéssemos adicionado amônia, a reação tenderia a formar reagentes devido à amônia adicionada (Fig. 10.10).

Ponto para pensar: Suponha que um dos produtos de uma reação que está em equilíbrio é um sólido puro. Como o equilíbrio será alterado se um pouco do sólido for removido? E se todo o sólido for removido?

Podemos explicar essas respostas usando a termodinâmica e examinando os valores relativos de Q e K (Fig. 10.11). A adição de reagentes faz com que o quociente da reação, Q, fique momentaneamente abaixo de K, porque a concentração dos reagentes no denominador de Q cresce. Como vimos, quando $Q < K$, a reação responde com a formação de produtos para restaurar a igualdade entre Q e K. Do mesmo modo, a adição de produtos faz com que Q fique momentaneamente acima de K, porque os produtos aparecerem no numerador. Então, como $Q > K$, a reação responde com a formação de reagentes às custas dos produtos até que $Q = K$. É importante compreender que K é uma constante que não se altera quando as concentrações mudam. Somente o valor de Q se altera, e sempre no sentido de aproximar-se de K.

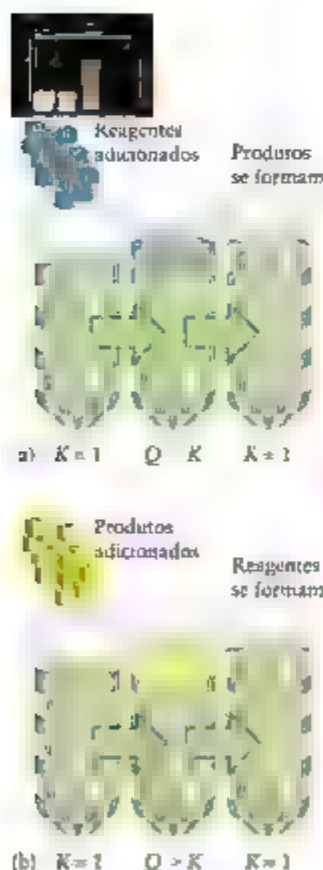



FIGURA 10.11 (a) Quando um reagente (em azul) é adicionado a uma reação em equilíbrio, $Q < K$ e haverá tendência a formar produtos. (b) Quando um produto (em amarelo) é adicionado, $Q > K$ e haverá tendência a formar reagentes. Para essa reação, usamos $K = 1$ para o equilíbrio azul amarelo.

EXEMPLO 10.9

Predição do efeito da adição ou remoção de reagentes e produtos

Considere o equilíbrio

$$4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

Prediga o efeito sobre cada concentração em equilíbrio de (a) adição de N_2, (b) remoção de NH_3, (c) remoção de H_2O.

Antecipe Como a adição de um reagente ou a remoção de um produto faz com que a reação mude no sentido da formação de produto, e vice-versa, devemos esperar que (a) e (b) se desloquem no sentido dos reagentes enquanto (c) se desloca no sentido dos produtos.

PLANEJE Considere como cada alteração afetará o valor de Q e que mudança é necessária para restabelecer o equilíbrio.

RESOLVA

Para esta reação

$$Q = \frac{(P_{N_2})^2(P_{H_2O})^6}{(P_{NH_3})^4(P_{O_2})^3}$$

(a) A adição de N_2 (um produto) à mistura em equilíbrio aumenta Q além de K, logo a reação se ajusta, à custa dos produtos. (b) Quando NH_3 é removido do sistema em equilíbrio, Q aumenta além de K, e, novamente, o equilíbrio se ajusta e reagentes são formados à custa dos produtos. (c) A remoção de H_2O reduz Q abaixo de K, com formação de produtos à custa dos reagentes.

Teste 10.12A Seja o equilíbrio $SO_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO_2(g)$. Prediga o efeito sobre o equilíbrio de (a) adição de NO, (b) adição de NO_2, (c) remoção de SO_2.

Resposta: O equilíbrio tende a se deslocar na direção dos (a) produtos; (b) reagentes; (c) produtos.

Teste 10.12B Considere o equilíbrio $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Prediga o efeito sobre o equilíbrio de (a) adição de H_2, (b) remoção de CH_3OH, (c) remoção de CO.

O princípio de Le Chatelier sugere um bom caminho para assegurar que a reação continue gerando uma dada substância: basta remover os produtos assim que eles se formam. Ao perseguir o equilíbrio, a reação gera mais produtos. Por essa razão, os processos industriais raramente atingem o equilíbrio. Na síntese comercial da amônia, por exemplo, a amônia é removida continuamente, fazendo-se circular a mistura em equilíbrio por uma unidade de refrigeração na qual somente a amônia condensa. O nitrogênio e o hidrogênio reagem para produzir mais produto.

EXEMPLO 10.10

Cálculo da composição no equilíbrio após a adição de um reagente

Suponha que a mistura em equilíbrio do Exemplo 10.8, $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, seja perturbada pela adição de 0,0100 mol de $Cl_2(g)$ ao balão (de volume 500. mL) e que o sistema atinja novamente o equilíbrio. Use essas informações e os dados do Exemplo 10.8 para calcular a nova composição de equilíbrio.

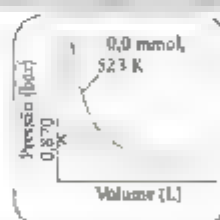
Antecipe Como houve a adição de produto, espera-se que a resposta da reação seja a produção de mais reagentes.

PLANEJE O procedimento geral é semelhante ao descrito na Caixa de Ferramentas 10.1. Escreva a expressão da constante de equilíbrio e monte uma tabela de equilíbrio. Use, neste caso, as pressões parciais imediatamente após a adição do reagente, porém antes que a reação tenha respondido. Obtenha as concentrações iniciais de equilíbrio e o valor de K no Exemplo 10.8.

RESOLVA O Exemplo 10.8 dá as pressões parciais iniciais dos componentes em equilíbrio. Elas são $P_{PCl_5} = 0,02$ bar, $P_{PCl_3} = 1,28$ bar e $P_{Cl_2} = 1,28$ bar. A adição de 0,0100 mol de $Cl_2(g)$ ao balão corresponde a um aumento de pressão parcial de $Cl_2(g)$ igual a

De $P_J = n_JRT/V$

$$P_{Cl_2} = \frac{(0,0100 \text{ mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2} \text{ L·bar·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (523 \text{ K})}{0,500 \text{ L}}$$

$$= 0,870 \text{ bar}$$

A pressão parcial total de cloro imediatamente após a adição do gás cloro é, portanto, 1,28 + 0,870 bar = 2,15 bar. Monte a seguinte tabela com todas as pressões parciais em bars. Observe a diminuição das pressões parciais dos produtos e o aumento da pressão parcial do reagente.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Etapa 1 Pressão parcial inicial	0,02	1,28	2,15
Etapa 2 Mudança na pressão parcial	$+x$	$-x$	$-x$
Etapa 3 Pressão parcial de equilíbrio	$0,02 + x$	$1,28 - x$	$2,15 - x$

Use, agora, a constante de equilíbrio para determinar x.

De $K = P_{PCl_3}P_{Cl_2}/P_{PCl_5}$

$$K = \frac{(1,28 - x) \times (2,15 - x)}{0,02 + x} = \frac{2,75 - 3,43x + x^2}{0,02 + x}$$

Continua →

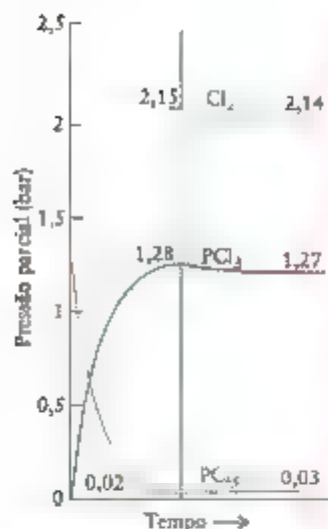



FIGURA 10.12 Resposta da mistura em equilíbrio ilustrada na Fig. 10.8 à adição de cloro. As curvas de Cl_2 e PCl_3 se superpõem até a adição do excesso de Cl_2.

EXEMPLO 10.10 Continuação

Rearranje a equação com $K = 78,3$:

$$78,3 = \frac{2,75 - 3,43x + x^2}{0,02 + x}$$

$$78,3(0,02 + x) = 2,75 - 3,43x + x^2$$

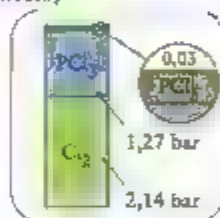
$$1,57 + 78,3x = 2,75 - 3,43x + x^2$$

Logo, $x^2 - 81,7x + 1,18 = 0$

Resolva, usando a fórmula quadrática.

$$x = 81,7 \text{ e } 0,0144$$

Uma nota em boa prática O arredondamento até o número correto de algarismos significativos deve ser feito somente no fim dos cálculos para evitar erros de arredondamento nas etapas intermediárias. Assim, embora no produto 78,3 x 0,02, 0,02 seja uma quantidade medida com 1 algarismo significativo e o resultado devesse ser arredondado para 2, mantivemos o valor 1,57

Selecionamos $x = 0,0144$ como a solução aceitável. Logo, no equilíbrio,
De $P_{PCl_5} = 0,02 + x$ bar, $P_{PCl_5} = 0,02 + 0,01$ bar $= 0,03$ bar
De $P_{PCl_3} = 1,28 - x$ bar, $P_{PCl_3} = 1,28 - 0,01$ bar $= 1,27$ bar
De $P_{PCl_2} = 2,15 - x$ bar, $P_{PCl_2} = 2,15 - 0,01$ bar $= 2,14$ bar

Avalie Como antecipado, a pressão parcial do reagente aumentou e as pressões parciais dos produtos diminuíram em relação aos valores iniciais (Fig. 10.12).

Teste 10.13A Suponha que a mistura em equilíbrio do Exemplo 10.7 seja perturbada pela adição de 3,00 mol de $N_2(g)$ e que o sistema restabeleça o equilíbrio. Use essa informação e os dados do Exemplo 10.7 para calcular a nova composição da mistura em equilíbrio.

[***Resposta:*** 23,2 bar de N_2; 6,21 bar de O_2; $1,0 \times 10^{-11}$ bar de N_2O]

Teste 10.13B Os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia atingiram o equilíbrio em um balão de 1,00 L em 298 K. As pressões parciais de equilíbrio são 0,080 atm de N_2, 0,050 atm de H_2 e 2,60 atm de NH_3. Para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K = 6,8 \times 10^5$. Calcule as novas pressões parciais em equilíbrio se metade do NH_3 for removida do recipiente e o equilíbrio for restabelecido.

FIGURA 10.13 O princípio de Le Chatelier prediz que, quando uma reação em equilíbrio é comprimida, o número de moléculas em fase gás tende a diminuir. O diagrama ilustra o efeito da compressão sobre o equilíbrio de dissociação de uma molécula diatômica. Observe o aumento da concentração relativa das moléculas diatômicas quando o sistema é comprimido e a diminuição quando o sistema se expande.

Quando a composição de equilíbrio é perturbada pela adição ou remoção de um reagente ou produto, a reação tende a ocorrer na direção que faz com que o valor de Q torne-se novamente igual a K.

10.10 Compressão de uma mistura de reação

Um equilíbrio em fase gás responde à compressão — a redução de volume — do recipiente da reação. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a composição tende a mudar para reduzir ao mínimo o efeito do aumento da pressão. Por exemplo, na dissociação de I_2 para formar átomos de I, $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$, 1 mol de moléculas do reagente na fase gás produz 2 mols de produto na fase gás. A reação direta aumenta o número de partículas do recipiente e também a pressão total do sistema e a reação inversa diminui a pressão. Logo, quando a mistura é comprimida, a composição de equilíbrio tende a se deslocar na direção do

reagente, I_2, porque isso reduz ao mínimo o efeito do aumento da pressão (Fig. 10.13). A expansão provoca a resposta contrária, isto é, favorece a dissociação de I_2 em átomos livres. Na formação da amônia, 2 mols de moléculas de gás são produzidos a partir de 4 mols de moléculas de gás. Haber compreendeu que, para aumentar o rendimento da amônia, seria preciso conduzir a síntese com gases fortemente comprimidos. O processo industrial utiliza pressões de 250 atm ou mais (Fig. 10.14).

FIGURA 10.14 Um dos reatores de alta pressão usados na síntese catalítica da amônia. O reator deve ser capaz de resistir a pressões superiores a 250. atm.

EXEMPLO 10.11

Predição do efeito da compressão sobre o equilíbrio

Diga qual é o efeito da compressão sobre a composição, no equilíbrio, das misturas de reação em que os equilíbrios (a) $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ e (b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ foram estabelecidos.

PLANEJE A reação ocorrerá na direção que reduz o efeito do aumento na pressão. A equação química mostra que essa direção corresponde à diminuição do número de moléculas em fase gás. Portanto, compare o número de moléculas de gás que reagem com o número de moléculas de gás produzidas.

RESOLVA (a) Na reação direta, duas moléculas de NO_2 se combinam para formar uma molécula de N_2O_4. Logo, a compressão favorece a formação de N_2O_4. (b) Como nenhuma das direções corresponde à redução do número de moléculas em fase gás, a compressão da mistura não afetará a composição da mistura no equilíbrio. (Na prática, haverá um pequeno efeito devido à não idealidade dos gases.)

Teste 10.14A Diga qual é o efeito da compressão sobre a composição de equilíbrio na reação $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$.

[*Resposta:* Favorece os reagentes.]

Teste 10.14B Diga qual é o efeito da compressão sobre a composição de equilíbrio da reação $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$.

Podemos justificar matematicamente o efeito da compressão sobre uma mistura em equilíbrio mostrando que a compressão de um sistema altera Q e a reação tende a se ajustar na direção que iguala novamente Q ao valor de K.

COMO FAZEMOS ISSO?

Suponha que queremos descobrir o efeito da compressão sobre o equilíbrio do Exemplo 10.11a. Primeiro, escrevemos a constante de equilíbrio na forma completa (para sermos cuidadosos com as unidades) como:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad K = \frac{P_{N_2O_4}/P^\circ}{(P_{NO_2}/P^\circ)^2}$$

Depois, expressamos K em termos do volume do sistema.

De $P_J = n_J RT/V$,

$$K = \frac{n_{N_2O_4}RT/VP^\circ}{(n_{NO_2}RT/VP^\circ)^2} = \frac{n_{N_2O_4}VP^\circ}{(n_{NO_2})^2RT}$$

Como deveria ser, este K permanece sem unidades. Como P°/RT é constante, para que essa expressão permaneça constante quando o volume (V) do sistema diminui, a razão $n_{N_2O_4}/(n_{NO_2})^2$ deve aumentar. Isto é, a quantidade de NO_2 deve diminuir e a quantidade de N_2O_4 deve aumentar. Portanto, como já vimos, quando o volume do sistema diminui, o equilíbrio muda na direção do menor número total de moléculas na fase gás. Quando o sistema se expande, o equilíbrio muda na direção do maior número total de moléculas na fase gás.

Suponha que aumentássemos a pressão interna total no vaso de reação bombeando argônio ou outro gás inerte, em volume constante. Como os gases que reagem continuariam ocupando o mesmo volume, suas concentrações molares e suas pressões parciais permane-

ceriam inalteradas apesar da presença de um gás inerte. Neste caso, portanto, desde que os gases possam ser considerados ideais, a composição de equilíbrio não é afetada, embora a pressão total tenha aumentado.

> ***A compressão de uma mistura de reação em equilíbrio tende a deslocar a reação na direção que reduz o número de moléculas em fase gás. O aumento da pressão pela introdução de um gás inerte não afeta a composição em equilíbrio.***

10.11 Temperatura e equilíbrio

A constante de equilíbrio permanece inalterada quando as concentrações ou pressões mudam. Entretanto, podemos ver na Tabela 10.2 que a constante de equilíbrio depende da temperatura. No caso de uma reação exotérmica, verifica-se experimentalmente que a formação de produtos é favorecida pelo abaixamento da temperatura. No caso de uma reação endotérmica, pelo contrário, o *aumento* da temperatura favorece os produtos.

O princípio de Le Chatelier está de acordo com essas observações. Podemos imaginar que o aquecimento gerado na reação exotérmica ajuda a compensar o abaixamento da temperatura. Do mesmo modo, podemos imaginar que o calor absorvido em uma reação endotérmica ajuda a compensar o aumento da temperatura. Em outras palavras, o *aumento da temperatura de uma mistura de reação desloca o equilíbrio na direção endotérmica*. Um exemplo é a decomposição dos carbonatos. Uma reação como

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

FIGURA 10.15 Uma imagem da superfície de Vênus, produzida por radar. Embora as rochas estejam em alta temperatura, a pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera é tão grande que os carbonatos podem ser abundantes.

é fortemente endotérmica no sentido direto e a pressão parcial de dióxido de carbono só é apreciável no equilíbrio se a temperatura for alta. Por exemplo, em 800°C, a pressão parcial é 0,22 atm no equilíbrio. Se o aquecimento ocorre em um recipiente aberto, essa pressão parcial nunca é atingida, porque o equilíbrio nunca é atingido. O gás se dispersa e o carbonato de cálcio decompõe-se completamente, deixando um resíduo sólido de CaO. Entretanto, se o ambiente já for rico em dióxido de carbono, com a pressão parcial acima de 0,22 atm, então não ocorre decomposição: para cada molécula de CO_2 que se forma, outra é reconvertida a carbonato. Esse processo dinâmico é, provavelmente, o que acontece na superfície de Vênus (Fig. 10.15), onde a pressão parcial do dióxido de carbono está em torno de 87 atm. Essa alta pressão levou à especulação de que a superfície do planeta é rica em carbonatos, apesar da alta temperatura (em torno de 500°C).

EXEMPLO 10.12

Predição do efeito da temperatura sobre um equilíbrio

Uma das etapas da produção de ácido sulfúrico é a formação de trióxido de enxofre pela reação de SO_2 com O_2 na presença do catalisador óxido de vanádio(V). Diga como se comporta a composição de equilíbrio na síntese do trióxido de enxofre quando a temperatura aumenta.

Antecipe O aumento da temperatura de uma mistura em equilíbrio desloca a composição na direção endotérmica da reação. As reações de combustão são todas exotérmicas, logo devemos esperar que o equilíbrio desta reação (que pode ser vista como a combustão do dióxido de enxofre) desloque o equilíbrio no sentido dos reagentes.

PLANEJE Verifique se a reação é exotérmica. Para encontrar a entalpia padrão da reação, use as entalpias padrão de formação dadas no Apêndice 2A.

RESOLVA A equação química é

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

A entalpia padrão de reação no sentido direto é

$$\Delta H^\circ = (2\ \text{mol}) \times \Delta H_f^\circ(SO_3, g) - (2\ \text{mol}) \times \Delta H_f^\circ(SO_2, g)$$
$$= 2(-395{,}72\ \text{kJ}) - 2(-296{,}83\ \text{kJ}) = -197{,}78\ \text{kJ}$$

Avalie Como a formação do SO_3 é exotérmica, a reação inversa é endotérmica. Logo, o aumento da temperatura da mistura no equilíbrio favorece a decomposição de SO_3 em SO_2 e O_2. Em consequência, as pressões do SO_2 e do O_2 vão aumentar e a do SO_3 vai diminuir, como antecipamos.

Teste 10.15A Diga qual é o efeito do aumento da temperatura sobre a composição de equilíbrio da reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$. Veja os dados no Apêndice 2A.

[*Resposta*: A pressão de NO_2 vai aumentar.]

Teste 10.15B Diga qual é o efeito da diminuição da temperatura sobre a composição de equilíbrio da reação $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$. Veja os dados no Apêndice 2A.

O efeito da temperatura na composição de equilíbrio é uma consequência da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura. A relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs padrão da reação na Eq. 8 aplica-se em qualquer temperatura. Portanto, devemos usá-la para relacionar a constante de equilíbrio em uma dada temperatura ao seu valor em outra dada temperatura.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar a relação quantitativa entre as constantes de equilíbrio da mesma reação em duas temperaturas, T_1 e T_2, usamos a Eq. 8 para escrever a relação entre a energia livre de Gibbs de reação e as constantes de equilíbrio nas duas temperaturas:

$$\Delta G_{r,1}{}^\circ = -RT_1 \ln K_1 \qquad \Delta G_{r,2}{}^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

Essas expressões se rearranjam em

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{r,1}{}^\circ}{RT_1} \qquad \ln K_2 = -\frac{\Delta G_{r,2}{}^\circ}{RT_2}$$

Subtraindo a segunda da primeira, temos

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left\{\frac{\Delta G_{r,1}{}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta G_{r,2}{}^\circ}{T_2}\right\}$$

Neste ponto, introduzimos a definição de $\Delta G_r{}^\circ$ em termos de $\Delta H_r{}^\circ$ e $\Delta S_r{}^\circ$:

$$\Delta G_{r,1}{}^\circ = \Delta H_{r,1}{}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}{}^\circ \qquad \Delta G_{r,2}{}^\circ = \Delta H_{r,2}{}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}{}^\circ$$

que dá

$$\begin{aligned}\ln K_1 - \ln K_2 &= -\frac{1}{R}\left\{\frac{\Delta H_{r,1}{}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}{}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}{}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}{}^\circ}{T_2}\right\} \\ &= -\frac{1}{R}\left\{\frac{\Delta H_{r,1}{}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}{}^\circ}{T_2} - \Delta S_{r,1}{}^\circ + \Delta S_{r,2}{}^\circ\right\}\end{aligned}$$

É razoável considerar $\Delta H_r{}^\circ$ e $\Delta S_r{}^\circ$ aproximadamente independentes da temperatura na faixa de interesse. Quando fazemos essa aproximação, as entropias de reação se cancelam e temos

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_r{}^\circ}{R}\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\}$$

Uma nota em boa prática: Note que usamos a convenção "molar" para as funções termodinâmicas, porque isso é necessário ao usar a Eq. 8.

Esta equação é algumas vezes chamada de isócora de van't Hoff, para distingui-la da equação da pressão osmótica de van't Hoff (Seção 9.17). Uma isócora é o gráfico da equação de um processo em volume constante.

A expressão que acabamos de derivar é uma versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura. Ela é normalmente rearranjada (multiplicando por −1 e usando $\ln a - \ln b = \ln (a/b)$) na equação de van't Hoff.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (13)^*$$

Nesta expressão, K_1 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_1, e K_2 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_2.

O que esta equação nos diz: Se a reação é endotérmica, então ΔH_r° é positivo. Se $T_2 > T_1$, então $1/T_2 < 1/T_1$ e o termo entre parênteses também é positivo. Portanto, $\ln (K_2/K_1)$ é positivo, ou seja, $K_2/K_1 > 1$ e, portanto, $K_2 > K_1$. Em outras palavras, o aumento de temperatura favorece a formação de produtos se a reação é endotérmica. O efeito oposto ocorre para uma reação exotérmica porque ΔH_r° é negativo. Portanto, a equação de van't Hoff explica o princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura no equilíbrio.

Uma precaução: quando se usa a equação de van't Hoff para reações na fase gás, a constante de equilíbrio deve ser K, não K_c. Se desejarmos um novo valor de K_c para uma reação em fase gás, convertemos K_c em K na temperatura inicial (usando a Eq. 12), usamos a equação de van't Hoff para calcular, primeiramente, o valor de K na nova temperatura e, depois, convertemos K em K_c usando a Eq. 12 na nova temperatura.

EXEMPLO 10.13

Predição do valor da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas

A constante de equilíbrio, K, da síntese da amônia (reação C) é $6,8 \times 10^5$, em 298 K. Prediga seu valor em 400. K.

Antecipe A síntese da amônia é exotérmica, logo esperamos que a constante de equilíbrio seja menor na temperatura mais elevada.

PLANEJE Para usar a equação de van't Hoff, precisamos ter a entalpia padrão de reação, que pode ser calculada a partir da entalpia padrão de formação encontrada no Apêndice 2A. A Eq. 13 exige que utilizemos a convenção "molar".

O que devemos levar em conta? Que os gases são ideais e que a entalpia de reação é constante na faixa de temperaturas de interesse.

RESOLVA A entalpia padrão de reação no sentido direto de C é

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(NH_3, g) = 2(-46,11\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$= -92,22\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ ou } -92,22 \times 10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

De $\ln(K_2/K_1) = (\Delta H_r^\circ/R)[(1/T_1) - (1/T_2)]$,

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\overbrace{-9,222 \times 10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}^{-92,22\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}}{8,3145\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{400.\ \text{K}}\right)$$
$$= -9,49$$

Tomando os antilogaritmos (e^x),

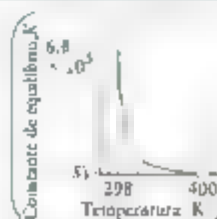
$$K_2 = K_1 e^{-9,49}$$
$$= 6,8 \times 10^5 \times e^{-9,49}$$
$$= 51$$

Avalie A constante de equilíbrio em 400. K é menor, como antecipamos, e está próxima do valor experimental 41 na Tabela 10.2. Ela não é igual porque ΔH_r° pode se alterar na faixa de temperaturas utilizada.

FIGURA 10.18 Variação da capacidade de saturação da mioglobina (Mb) e da hemoglobina (Hb) conforme a pressão parcial de oxigênio. As formas diferentes das curvas explicam as diferentes funções biológicas das duas proteínas.

culares, chamados capilares, muito longe dos pulmões, as moléculas de hemoglobina ficam cercadas de tecidos que não têm oxigênio. O equilíbrio

$$Hb(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$$

é perturbado na direção dos reagentes pela redução da concentração do oxigênio dissolvido no sangue. Algumas das moléculas de hemoglobina liberam suas moléculas de oxigênio para restabelecer a composição de equilíbrio. Quando alguém está se exercitando, os músculos usam outro mecanismo para estimular a hemoglobina a liberar oxigênio nos tecidos musculares. Íons hidrogênio de ácidos substituem as moléculas de oxigênio da hemoglobina. Assim, quando o ácido láctico é produzido pelo trabalho do tecido muscular, aumenta a liberação do oxigênio da hemoglobina.

A Figura 10.18 mostra como a acumulação de O_2 na hemoglobina e na mioglobina (Mb), a proteína de armazenamento de oxigênio, varia conforme a pressão parcial do oxigênio. A forma da curva de saturação de Hb mostra que Hb pode acumular O_2 mais efetivamente no pulmão do que Mb e liberá-lo mais facilmente do que Mb em diferentes regiões do organismo. Nos pulmões, em que $P_{O_2} \approx 105$ Torr, 98% das moléculas ligam-se a O_2, um estado de quase completa saturação. No tecido muscular em repouso, a concentração de O_2 corresponde a uma pressão parcial de cerca de 40 Torr, na qual 75% das moléculas de Hb estão saturadas com oxigênio. Isso significa que uma quantidade suficiente de oxigênio está disponível caso, de repente, haja atividade muscular. Se a pressão parcial local cai a 20 Torr, a fração de moléculas de Hb saturadas cai a cerca de 10%. Note que a parte mais inclinada da curva cai na faixa de pressões parciais de oxigênio de tecidos típicos. A mioglobina, por outro lado, começa a liberar O_2 somente quando P_{O_2} cai abaixo de 20 Torr. Logo, ela age como uma reserva a ser utilizada somente quando o oxigênio da Hb estiver esgotado.

Sobrecarregar os mecanismos de balanço dos organismos pode levar a falhas na manutenção da homeostase. O resultado pode ser uma doença rápida, às vezes fatal. Os montanhistas encontram condições de baixo oxigênio em altas altitudes e, se eles escalam a montanha muito rapidamente, os pulmões podem não conseguir liberar oxigênio suficiente para manter a homeostase. Por essa razão, os alpinistas passam algum tempo em acampamentos a grande altitude antes de prosseguir na subida, para que seus organismos se ajustem e produzam mais moléculas de hemoglobina.

A homeostase, um mecanismo semelhante ao equilíbrio químico, permite que os organismos vivos mantenham os processos biológicos em nível constante.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Distinguir equilíbrios homogêneos e heterogêneos, e escrever constantes de equilíbrio para os dois tipos de reação a partir de uma equação balanceada (Exemplo 10.1 e Testes 10.2 e 10.5).

❑ 2 Relacionar a energia livre de Gibbs de reação à composição da mistura de reação (Exemplo 10.2).

❑ 3 Calcular uma constante de equilíbrio a partir da energia livre de Gibbs padrão (Exemplo 10.3).

❑ 4 Calcular uma constante de equilíbrio (Exemplo 10.4).

❑ 5 Predizer a direção de uma reação, conhecidos K e as concentrações dos reagentes e produtos (Exemplo 10.5).

❑ 6 Converter K em K_c e vice-versa (Exemplo 10.6).

❑ 7 Calcular o efeito sobre K de reverter uma reação ou multiplicar a equação química por um fator (Seção 10.7).

❑ 8 Usar uma tabela de equilíbrio para calcular equilíbrios (Caixa de Ferramentas 10.1 e Exemplos 10.7, 10.8 e 10.10).

❑ 9 Usar o princípio de Le Chatelier para prever como a composição de equilíbrio de uma mistura de reação é afetada pela adição ou remoção de reagentes, pela compressão ou expansão da mistura, ou pela mudança de temperatura (Exemplos 10.9, 10.11 e 10.12).

❑ 10 Predizer o valor de K em diferentes temperaturas (Exemplo 10.13).

EXERCÍCIOS

A constante de equilíbrio

10.1 Verifique se as seguintes afirmações estão certas ou erradas. Se estiverem erradas, explique por quê.

(a) Uma reação para quando atinge o equilíbrio.

(b) Uma reação em equilíbrio não é afetada pelo aumento da concentração de produtos.

(c) Se a reação começa com maior pressão dos reagentes, a constante de equilíbrio será maior.

(d) Se a reação começa com concentrações maiores de reagentes, as concentrações de equilíbrio dos produtos serão maiores.

10.2 Verifique se as seguintes afirmações estão certas ou erradas. Se estiverem erradas, explique por quê.

(a) Em uma reação de equilíbrio, a reação inversa só começa quando todos os reagentes tiverem sido convertidos em produtos.

(b) As concentrações de equilíbrio serão as mesmas se começarmos uma reação com os reagentes puros ou com os produtos puros.

(c) As velocidades das reações direta e inversa são iguais no equilíbrio.

(d) Se a energia livre de Gibbs é maior do que a energia livre de Gibbs padrão de reação, a reação avança até o equilíbrio.

10.3 Esquematize graficamente (como na Fig. 10.1) o progresso da reação de decomposição de PCl_5 em PCl_3 e Cl_2, usando os valores dados no Exemplo 10.8.

10.4 Esquematize graficamente (como na Fig. 10.1) o progresso da reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, usando as condições descritas no Exemplo 10.10, começando do ponto em que mais Cl_2 é adicionado e continuando até que o equilíbrio seja restabelecido.

10.5 Os balões abaixo mostram a dissociação da molécula diatômica X_2 com o tempo. (a) Que balão mostra o momento em que a reação atingiu o equilíbrio? (b) Que percentagem de moléculas de X_2 decompôs no equilíbrio? (c) Considerando a pressão inicial de X_2 igual a 0,10 bar, calcule o valor de K da decomposição.

10.6 O balão abaixo contém átomos de A (vermelhos) e de B (amarelos). Eles reagem como $2\,A(g) + B(g) \rightleftharpoons A_2B(g)$, $K = 0{,}25$. Faça um desenho do balão depois que ele atingir o equilíbrio.

10.7 Balanceie as seguintes equações usando os menores coeficientes inteiros, e depois escreva a expressão do equilíbrio K_c de cada uma das reações:

(a) $CH_4(g) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(g)$

(b) $I_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons IF_5(g)$

(c) $NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons FNO_2(g)$

10.8 Balanceie as seguintes equações usando os menores coeficientes inteiros, e depois escreva a expressão do equilíbrio K_c de cada uma das reações:

(a) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CHCl_3(g) + HCl(g)$

(b) $NH_3(g) + ClF_3(g) \rightleftharpoons HF(g) + N_2(g) + Cl_2(g)$

(c) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_5(g)$

10.9 Coloca-se uma amostra de 0,10 mol de ozônio puro, O_3, em um recipiente fechado de 1,0 L e deixa-se que a reação $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g)$ atinja o equilíbrio. Coloca-se uma amostra de 0,50 mol de ozônio puro em um segundo recipiente de 1,0 L, na mesma temperatura, e deixa-se que atinja o equilíbrio. Sem fazer qualquer cálculo, prediga quais das quantidades abaixo serão diferentes nos dois recipientes e quais serão iguais. (a) Quantidade de O_2; (b) concentração de O_2; (c) a razão $[O_2]/[O_3]$; (d) a razão $[O_2]^{3}/[O_3]^{2}$; (e) a razão $[O_3]^{2}/[O_2]^{3}$. Explique suas respostas.

10.10 Uma amostra de 0,10 mol de $H_2(g)$ e uma de 0,10 mol de $Br_2(g)$ são colocadas em um recipiente fechado de 2,0 L. Deixa-se que a reação $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$ atinja o equilíbrio. Uma amostra de 0,20 mol de HBr é colocada em um segundo recipiente fechado de 2,0 L, na mesma temperatura, e deixa-se que atinja o equilíbrio com H_2 e Br_2. Quais das quantidades abaixo serão diferentes nos dois recipientes? Quais serão iguais? (a) A quantidade de Br_2; (b) a concentração de H_2; (c) a razão $[HBr]/[H_2][Br_2]$; (d) a razão $[HBr]/[Br_2]$; (e) a razão $[HBr]^2/[H_2][Br_2]$; (f) a pressão total no recipiente. Explique suas respostas.

10.11 Use os seguintes dados de concentrações molares de equilíbrio, coletados em 460.°C, para determinar a constante K da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$.

P_{H_2} (bar)	P_{I_2} (bar)	P_{HI} (bar)
$6{,}47 \times 10^{-3}$	$0{,}594 \times 10^{-3}$	0,0137
$3{,}84 \times 10^{-3}$	$1{,}52 \times 10^{-3}$	0,0169
$1{,}43 \times 10^{-3}$	$1{,}43 \times 10^{-3}$	0,0100

10.12 Determine K, a partir dos seguintes dados de equilíbrio coletados em 24°C, para a reação $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$.

P_{NH_3} (bar)	P_{H_2S} (bar)
0,307	0,307
0,364	0,258
0,539	0,174

10.13 Escreva o quociente de reação Q para

(a) $2\,BCl_3(g) + 2\,Hg(l) \longrightarrow B_2Cl_4(s) + Hg_2Cl_2(s)$

(b) $P_4S_{10}(s) + 16\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(aq) + 10\,H_2S(aq)$

(c) $Br_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,BrF_3(g)$

10.14 Escreva o quociente de reação Q_c para

(a) $NCl_3(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(g) + 3\,HOCl(aq)$

(b) $P_4(s) + 3\,KOH(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow PH_3(aq) + 3\,KH_2PO_2(aq)$

(c) $CO_3^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$

10.15 (a) Calcule a energia livre de Gibbs da reação $I_2(g) \longrightarrow 2\,I(g)$, em 1200. K ($K = 6{,}8$), quando as pressões parciais de I_2 e I forem 0,13 bar e 0,98 bar, respectivamente. (b) Qual é a direção espontânea da reação? Explique de forma resumida.

10.16 Calcule a energia livre de Gibbs da reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g)$, em 230.°C, quando as pressões parciais de PCl_3, Cl_2 e PCl_5 forem 0,13 bar, 0,51 bar e 1,42 bar, respectivamente. Qual é a direção espontânea da mudança, sabendo que $K = 49$ em 230.°C?

10.17 (a) Calcule a energia livre de Gibbs da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ quando as pressões parciais de N_2, H_2 e NH_3 forem 4,2 bar, 1,8 bar e 21 bar, respectivamente, na temperatura de 400. K. Para essa reação, $K = 41$ em 400. K. (b) Diga se essa mistura de reação favorece a formação de reagentes, de produtos ou se está no equilíbrio.

10.18 (a) Calcule a energia livre de Gibbs da reação $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$ em 700. K, quando as concentrações de H_2, I_2 e HI forem 0,35 bar, 0,18 bar e 2,85 bar, respectivamente. Para essa reação, $K = 54$ em 700. K. (b) Diga se essa mistura de reação favorece a formação de reagentes, de produtos ou se está em equilíbrio.

10.19 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C, de cada uma das seguintes reações a partir dos dados do Apêndice 2A.

(a) a combustão do hidrogênio: $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$

(b) a oxidação do monóxido de carbono: $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$

(c) a decomposição do carbonato de cálcio: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

10.20 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C, de cada uma das seguintes reações a partir dos dados do Apêndice 2A.

(a) a síntese do triclorometano (clorofórmio) a partir do gás natural (metano): $\Delta G_f^\circ(CH_3Cl, g) = 48,5\ kJ\cdot mol^{-1}$, $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CH_3Cl(g) + HCl(g)$

(b) a hidrogenação de acetileno a etano: $C_2H_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g)$

(c) a etapa final da produção industrial de ácido nítrico: $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$

(d) a reação entre hidrazina e oxigênio em um foguete: $N_2H_4(l) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2O(l)$

10.21 Calcule a energia livre de Gibbs padrão de cada uma das seguintes reações:

(a) $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$, $K = 6,8$ em 1200. K

(b) $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$, $K = 1,1 \times 10^{-12}$ em 298 K

10.22 Calcule a energia livre de Gibbs padrão de cada uma das seguintes reações:

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$, $K = 54$ em 700. K

(b) $CCl_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CCl_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$, $K = 0,30$ em 298 K

10.23 Se $Q = 1,0$ para a reação $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$ em 25°C, ela tenderá a formar produtos, a formar reagentes ou estará em equilíbrio?

10.24 Se $Q = 1,0 \times 10^{90}$ para a reação $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ em 25°C, ela tenderá a formar produtos, a formar reagentes ou estará em equilíbrio?

10.25 Use as informações da Tabela 10.2 para determinar o valor de K em 300 K da reação $2\ BrCl(g) + H_2(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + 2\ HCl(g)$.

10.26 Use as informações da Tabela 10.2 para determinar o valor de K em 500 K da reação $2\ NH_3(g) + 3\ Br_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 6\ HBr(g)$.

10.27 Em uma mistura de H_2, I_2 e HI em equilíbrio na fase gás, em 500. K, $[HI] = 2,21 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ e $[I_2] = 1,46 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$. Use o valor da constante de equilíbrio, na Tabela 10.2, e calcule a concentração de H_2.

10.28 Em uma mistura de H_2, Cl_2 e HCl em equilíbrio na fase gás, em 1000. K, $[HCl] = 1,45 \times 10^{-3}\ mmol\cdot L^{-1}$ e $[Cl_2] = 2,45 \times 10^{-3}\ mmol\cdot L^{-1}$. Use as informações da Tabela 10.2 para calcular a concentração de H_2.

10.29 Em uma mistura de PCl_5, PCl_3 e Cl_2 em equilíbrio na fase gás, em 500. K, $P_{PCl_5} = 1,18$ bar e $P_{Cl_2} = 5,43$ bar. Qual é a pressão parcial de PCl_3, sabendo que $K = 25$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$?

10.30 Em uma mistura de $SbCl_5$, $SbCl_3$ e Cl_2 em equilíbrio na fase gás, em 500. K, $P_{SbCl_5} = 0,072$ bar e $P_{SbCl_3} = 5,02$ mbar. Calcule a pressão parcial de Cl_2 no equilíbrio, sabendo que $K = 3,5 \times 10^{-4}$ para a reação $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$.

10.31 Para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $K = 160$ em 500. K. A análise da mistura de reação em 500. K mostrou que sua composição é $P_{H_2} = 0,20$ bar, $P_{I_2} = 0,10$ bar e $P_{HI} = 0,10$ bar. (a) Calcule o quociente da reação. (b) Será que a mistura de reação está em equilíbrio? (c) Caso não esteja, a tendência é formar mais reagentes ou mais produtos?

10.32 A análise de uma mistura de reação mostrou que sua composição é $0,624\ mol\cdot L^{-1}$ de N_2, $0,315\ mol\cdot L^{-1}$ de H_2 e $0,222\ mol\cdot L^{-1}$ de NH_3 em 800. K. Nessa temperatura, $K_c = 0,278$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. (a) Calcule o quociente de reação Q_c. (b) Será que a mistura de reação está em equilíbrio? (c) Caso não esteja, a tendência é formar mais reagentes ou mais produtos?

10.33 Um balão de reação de 0,500 L, em 700. K, contém 1,20 mmol de $SO_2(g)$, 0,50 mmol de $O_2(g)$ e 0,10 mmol de $SO_3(g)$. A 700. K, $K_c = 1,7 \times 10^6$ para o equilíbrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. (a) Calcule o quociente de reação Q_c. (b) Será que mais $SO_3(g)$ tenderá a se formar?

10.34 Sabendo que $K_c = 62$ para a reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ em 500. K, verifique se há tendência de formar mais amônia se uma mistura de composição $2,23\ mmol\cdot L^{-1}$ de N_2, $1,24\ mmol\cdot L^{-1}$ de H_2 e $0,112\ mmol\cdot L^{-1}$ de NH_3 estiver em um recipiente em 500. K.

10.35 Determine K_c para cada um dos seguintes equilíbrios, conhecido o valor de K:

(a) $2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$, $K = 1,8 \times 10^{-4}$ em 500. K

(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K = 167$ em 1073 K

10.36 Determine K_c para cada um dos seguintes equilíbrios, conhecido o valor de K.

(a) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K = 3,4$ em 1000. K

(b) $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, $K = 9,4 \times 10^{-2}$ em 24°C

10.37 Para a reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ em 400. K, $K = 41$. Encontre o valor de K para as seguintes reações na mesma temperatura.

(a) $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$

(b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

(c) $2\ N_2(g) + 6\ H_2(g) \rightleftharpoons 4\ NH_3(g)$

10.38 Para a constante de equilíbrio da reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3$, $K = 2,5 \times 10^{10}$ em 500. K. Encontre o valor de K na mesma temperatura:

(a) $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + O_2(g)$

(c) $3\ SO_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3\ SO_3(g)$

10.39 Quando 0,0172 mol de HI é aquecido em 500. K em um recipiente fechado de 2,00 L, a mistura em equilíbrio resultante contém 1,90 g de HI. Calcule K para a reação de decomposição $2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$.

10.40 Quando 1,00 g do gás I_2 é aquecido em 1000. K em um recipiente fechado de 1,00 L, a mistura resultante em equilíbrio contém 0,830 g de I_2. Calcule K_c para a reação de dissociação $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$.

10.41 Uma amostra de 25,0 g de carbamato de amônio, $NH_4(NH_2CO_2)$, foi colocada em um frasco de 0,250 L sob vácuo, em 25°C. No equilíbrio, o frasco continha 17,4 mg de CO_2. Qual é o valor de K_c para a decomposição do carbamato de amônio em amônia e dióxido de carbono? A reação é $NH_4(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$.

10.42 Monóxido de carbono e vapor de água, ambos em 200. Torr, foram introduzidos em um recipiente de 250. mL. Quando a mistura atingiu o equilíbrio, em 700. °C, a pressão parcial de $CO_2(g)$ era 88 Torr. Calcule o valor de K para o equilíbrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$.

10.43 Se a pressão parcial de NO(g), na reação $2\ NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$, é 1,0 bar e x é a concentração de equilíbrio de $N_2(g)$, qual é a relação de equilíbrio correta?
(a) $K = x^2/(1{,}0 - x)$; (b) $K = x^4$; (c) $K = x^2/(1{,}0 - 2x)$; (d) $K = 4x^2/(1{,}0 - 2x)^2$; (e) $K = 2x/(1{,}0 - x)^2$

10.44 Se a pressão parcial de $NO_2(g)$, na reação $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$, é 3,0 bar e x é a concentração de equilíbrio de $O_2(g)$, qual é a relação de equilíbrio correta? (a) $K = x^3$; (b) $K = 2x^3/(3{,}0 - 2x)^2$; (c) $K = 4x^3/(3{,}0 - 2x)^2$; (d) $K = x^3/(3{,}0 - x)$; (e) $K = 2x/(3{,}0 - x)^2$.

10.45 (a) Uma amostra de 2,0 mmols de $Cl_2(g)$ foi selada em um balão de 2,0 L e aquecida em 1000. K para um estudo de sua dissociação em átomos de Cl. Use as informações da Tabela 10.2 para calcular a composição da mistura no equilíbrio. (b) Se 2,0 mmols de F_2 fossem colocados dentro do recipiente, em vez do cloro, qual seria a composição de equilíbrio em 1000. K? (c) Use os resultados de (a) e (b) para determinar qual é o mais estável em relação a seus átomos, Cl_2 ou F_2, em 1000. K.

10.46 (a) Uma amostra de 5,0 mmols de $Cl_2(g)$ foi selada em um balão de 2,0 L e aquecida em 1200. K, até atingir o equilíbrio de dissociação. Qual é a composição da mistura no equilíbrio? Use as informações da Tabela 10.2. (b) Se 5,0 mols de Br_2 fossem colocados dentro do recipiente de reação, em vez do cloro, qual seria sua composição de equilíbrio em 1200. K? (c) Use os resultados de (a) e (b) para determinar qual o mais estável em relação a seus átomos, Cl_2 ou Br_2, em 1200. K.

10.47 A constante de equilíbrio é $K_c = 1{,}1 \times 10^{-2}$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ em 400. K. (a) Sabendo que 1,0 g de PCl_5 foi colocado em um balão de 250. mL, determine as concentrações molares na mistura em equilíbrio. (b) Qual é a percentagem de PCl_5 que se decompõe em 400. K?

10.48 Para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_c = 0{,}61$ em 500. K. (a) Calcule as concentrações molares dos componentes da mistura quando 3,6 g de PCl_5 são colocados em um balão de 300. mL e atingem o equilíbrio. (b) Que percentagem de PCl_5 se decompõe em 500. K?

10.49 NH_4HS sólido e 0,400 mol de $NH_3(g)$ são colocados em um balão de 2,0 L, em 24°C, e atingem o equilíbrio, determinado pela reação $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, para o qual $K_c = 1{,}6 \times 10^{-4}$. Quais são as concentrações de NH_3 e H_2S no equilíbrio?

10.50 NH_4HS sólido e 0,200 mol de $NH_3(g)$ são colocados em um balão de 2,0 L, em 24°C, e atingem o equilíbrio, determinado pela reação $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, para o qual $K_c = 1{,}6 \times 10^{-4}$. Quais são as concentrações de NH_3 e H_2S no equilíbrio?

10.51 A constante de equilíbrio K_c da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, em 1200°C, é $1{,}00 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração molar de NO, N_2 e O_2 em um balão de 1,00 L que inicialmente continha 0,114 mol de N_2 e 0,114 mol de O_2.

10.52 A constante de equilíbrio K_c da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, em 1200.°C, é $1{,}00 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração molar de NO, N_2 e O_2 no equilíbrio em 1200.°C, em um balão de 10,00 L que inicialmente continha 0,0140 mol de N_2 e 0,214 mol de O_2.

10.53 Uma mistura de reação de 0,400 mol de H_2 e 1,60 mol de I_2 foi colocada em um reator de 3,00 L e aquecida. No equilíbrio, 60,0% do gás hidrogênio reagiu. Qual é o valor da constante de equilíbrio, K_c, da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ nessa temperatura?

10.54 Uma mistura de reação de 0,20 mol de N_2 e 0,20 mol de H_2 foi colocada em um reator de 25,0 L e aquecida. No equilíbrio, 5,0% do gás nitrogênio reagiu. Qual é o valor da constante de equilíbrio, K_c, da reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ nessa temperatura?

10.55 A constante de equilíbrio K_c da reação $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$ é 0,66, em 2000.°C. Se 0,28 g de CO e 0,032 g de $O_2(g)$ são colocados em um recipiente de 2,0 L e aquecidos em 2000.°C, qual será a composição de equilíbrio do sistema? (Você pode usar um programa gráfico ou uma calculadora para resolver a equação cúbica.)

10.56 No processo de Haber de síntese da amônia, $K = 0{,}036$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, em 500. K. Se um reator de 2,0 L é preenchido com N_2 sob 0,025 bar e H_2 sob 0,015 bar, quais serão as pressões parciais da mistura no equilíbrio?

10.57 Em 500. K, a constante de equilíbrio da reação $Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$ é $K_c = 0{,}031$. Se a composição de equilíbrio é 0,495 mol·L^{-1} de Cl_2 e 0,145 mol·L^{-1} de BrCl, qual é a concentração de Br_2 no equilíbrio?

10.58 A constante de equilíbrio da reação $PCl_3 + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ é $K = 3{,}5 \times 10^4$ em 760.°C. No equilíbrio, a pressão parcial de PCl_5 era $1{,}3 \times 10^2$ bar e a do PCl_3 era 9,56 bar. Qual era a pressão parcial de Cl_2 no equilíbrio?

10.59 Uma mistura de reação formada por 2,00 mols de CO e 3,00 mols de H_2 é colocada em um reator de 10,0 L e aquecida até 1.200 K. No equilíbrio, 0,478 mol de CH_4 estava presente no sistema. Determine o valor de K_c para a reação $CO(g) + 3\ H_2 \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ em 1200. K.

10.60 Uma mistura formada por 1,000 mol de $H_2O(g)$ e 1,000 mol de CO(g) é colocada em um reator de 10,00 L em 800. K. No equilíbrio, 0,665 mol de $CO_2(g)$ está presente em consequência da reação $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. Quais são as concentrações de equilíbrio de todas as substâncias e (b) qual é o valor de K_c em 800. K?

10.61 Uma mistura de reação contendo 0,100 mol de SO_2, 0,200 mol de NO_2, 0,100 mol de NO e 0,150 mol de SO_3 foi preparada em um reator de 5,00 L. A reação $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$ atinge o equilíbrio em 460.°C, quando $K_c = 85{,}0$. Qual é a concentração de cada substância no equilíbrio?

10.62 Uma amostra de 0,100 mol de H_2S é colocada em um reator de 10,0 L e aquecida até 1132°C. No equilíbrio, 0,0285 mol de H_2 está presente. Calcule o valor de K_c para a reação $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$ em 1132°C.

10.63 A constante de equilíbrio da reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ é $K_c = 0{,}56$, em 250.°C. Após análise, determinou-se que 1,50 mol de PCl_5, 3,00 mols de PCl_3 e 0,500 mol de Cl_2 estavam presentes em um balão de 0,500 L, em 250.°C. (a) Será que a reação está em equilíbrio? (b) Se não, em que direção ela tende a se processar e (c) qual é a composição do sistema no equilíbrio?

10.64 Uma amostra de 0,865 mol de PCl_5 é colocada em um balão de 500. mL. Qual é a concentração de cada substância quando a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ tiver atingido o equilíbrio, em 250°C (em que $K_c = 1{,}80$)?

10.65 Em 25°C, $K = 3{,}2 \times 10^{-34}$ para a reação $2\ HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$. Se um balão de 1,0 L é preenchido com HCl sob 0,22 bar, quais são as pressões parciais de HCl, H_2 e Cl_2 no equilíbrio?

10.66 Se 4,00 L de HCl(g), sob 1,00 bar e 273 K, e 26,0 g de I_2(s) são transferidos para um balão de 12,00 L e aquecidos até 25°C, qual será a concentração de HCl, HI e Cl_2 no equilíbrio? $K_c = 1,6 \times 10^{-34}$, em 25°C, para $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$.

10.67 Um reator de 3,00 L é preenchido com 0,342 mol de CO, 0,215 mol de H_2 e 0,125 mol de CH_3OH. O equilíbrio é atingido na presença de um catalisador de óxido de zinco-crômio(III). Em 300.°C, $K_c = 1,1 \times 10^{-2}$ para a reação $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH$. (a) A concentração molar do CH_3OH aumenta, diminui ou permanece inalterada, à medida que a reação se aproxima do equilíbrio? (b) Qual é a composição da mistura no equilíbrio?

10.68 Para a reação $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$, $K_c = 0,395$ em 350 °C. Uma amostra de 25,6 g de NH_3 é colocada em um reator de 5,00 L e aquecida até 350.°C. Quais são as concentrações de NH_3, N_2 e H_2 no equilíbrio?

10.69 A reação $2\ HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$ tem $K = 3,2 \times 10^{-34}$, em 298 K. As pressões parciais iniciais são H_2, 1,0 bar; HCl, 2,0 bar; e Cl_2, 3,0 bar. No equilíbrio, existe 1,0 mol de H_2(g). Qual é o volume do reator? (*Não se surpreenda com o grande volume.*)

10.70 Suponha que, na mesma reação do Exercício 10.69, a pressão total de equilíbrio é 3,0 bar e a razão entre os átomos Cl:H é 1:3. Quais são as pressões parciais dos três gases?

Resposta dos equilíbrios a mudanças de condições

10.71 Examine o equilíbrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. (a) Se a pressão parcial de CO_2 aumenta, o que acontece com a pressão parcial de H_2? (b) Se a pressão parcial de CO diminui, o que acontece com a pressão parcial de CO_2? (c) Se a concentração de CO aumenta, o que acontece com a pressão parcial de H_2? (d) Se a concentração de H_2O diminui, o que acontece com a constante de equilíbrio da reação?

10.72 Examine o equilíbrio $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$. (a) Se a pressão parcial de CO_2 aumenta, o que acontece com a pressão parcial de CH_4? (b) Se a pressão parcial de CH_4 diminui, o que acontece com a pressão parcial de CO_2? (c) Se a concentração de CH_4 aumenta, o que acontece com a constante de equilíbrio da reação? (d) Se a concentração de H_2O diminui, o que acontece com a concentração de CO_2?

10.73 A mistura de quatro gases, NH_3, O_2, NO e H_2O colocada em um reator atinge o equilíbrio na reação $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. Certas mudanças (veja a tabela seguinte) são, então, feitas na mistura. Examine cada mudança separadamente e explique o efeito (aumento, diminuição ou nenhum) que elas provocam nos valores originais de equilíbrio da quantidade da segunda coluna (ou *K*, se for o caso). A temperatura e o volume se mantêm constantes.

Mudança	Quantidade
(a) adicione NO	quantidade de H_2O
(b) adicione NO	quantidade de O_2
(c) remova H_2O	quantidade de NO
(d) remova O_2	quantidade de NH_3
(e) adicione NH_3	*K*
(f) remova NO	quantidade de NH_3
(g) adicione NH_3	quantidade de O_2

10.74 A mistura de quatro substâncias HCl, I_2, HI e Cl_2 colocada em um reator atinge o equilíbrio na reação $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$. Certas mudanças (especificadas na primeira coluna da tabela seguinte) são, então, feitas na mistura. Examine cada mudança separadamente e explique o efeito (aumento, diminuição ou nenhum) que elas provocam nos valores originais de equilíbrio da quantidade da segunda coluna (ou *K*, se for o caso). A temperatura e o volume se mantêm constantes.

Mudança	Quantidade
(a) adicione HCl	quantidade de HI
(b) adicione I_2	quantidade de Cl_2
(c) remova HI	quantidade de Cl_2
(d) remova Cl_2	quantidade de HCl
(e) adicione HCl	*K*
(f) remova HCl	quantidade de I_2
(g) adicione I_2	*K*

10.75 Determine se os reagentes ou os produtos são favorecidos pelo aumento da pressão total (resultado da compressão) em cada um dos seguintes equilíbrios. Se nenhuma mudança ocorre, explique por quê.

(a) $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$

(b) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$

(c) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$

(d) $2\ HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$

(e) $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl(g)$

10.76 Determine o que acontece com a concentração da substância indicada quando a pressão total de cada um dos seguintes equilíbrios aumenta (por compressão):

(a) NO_2(g) em $2\ Pb(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

(b) NO(g) em $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$

(c) HI(g) em $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$

(d) SO_2(g) em $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$

(e) NO_2(g) em $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

10.77 Examine o equilíbrio $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6H_2O(g)$. (a) O que acontece com a pressão parcial de NH_3 quando a pressão parcial de NO aumenta? (b) Será que a diminuição da pressão parcial de NH_3 faz a pressão parcial de O_2 diminuir?

10.78 Examine o equilíbrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. (a) O que acontece com a pressão parcial de SO_3 quando a pressão parcial de SO_2 diminui? (b) Se a pressão parcial do SO_2 aumenta, o que acontece com a pressão parcial do O_2?

10.79 Diga, para cada um dos seguintes equilíbrios, se haverá deslocamento na direção dos reagentes ou dos produtos quando a temperatura aumenta.

(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, $\Delta H° = +57$ kJ

(b) $X_2(g) \rightleftharpoons 2\ X(g)$, em que X é um halogênio

(c) $Ni(s) + 4\ CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$, $\Delta H° = -161$ kJ

(d) $CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$, $\Delta H° = -90$ kJ

10.80 Diga, para cada um dos seguintes equilíbrios, se haverá deslocamento na direção dos reagentes ou dos produtos quando a temperatura aumenta.

(a) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g)$, $\Delta H° = +206$ kJ

(b) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, $\Delta H° = -41$ kJ

(c) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $\Delta H° = -198$ kJ

10.81 Um reator para a produção de amônia pelo processo de Haber entra em equilíbrio quando $P_{N_2} = 3,11$ bar, $P_{H_2} = 1,64$ bar e $P_{NH_3} = 23,72$ bar. Se a pressão parcial de N_2 aumenta 1,57 bar, qual será a pressão parcial de cada gás quando o equilíbrio é novamente restabelecido?

10.82 Em um laboratório que estuda a extração do metal ferro de um minério, a seguinte reação ocorreu em 1270 K em um reator de volume 10,0 L: $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$. No equilíbrio, a pressão parcial de CO era 4,24 bar e a do CO_2, 1,71 bar. A pressão do CO foi reduzida até 0,62 bar pela reação parcial com NaOH e o sistema atingiu novamente o equilíbrio. Qual a pressão parcial de cada gás quando o novo equilíbrio se estabeleceu?

10.83 Uma reação usada na produção de combustíveis gasosos a partir do carvão, que é composto principalmente de carbono, é $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$. (a) Calcule K em 900 K, sabendo que as energias livres de Gibbs padrão de CO(g) e $H_2O(g)$ em 900 K são $-191{,}28\ kJ\cdot mol^{-1}$ e $-198{,}08\ kJ\cdot mol^{-1}$, respectivamente. (b) Uma amostra de 5,20 kg de grafita e 125 g de água foi colocada em um recipiente de 10 L e aquecida em 900 K. Quais são as concentrações de equilíbrio?

10.84 O volume do recipiente usado na reação do Exercício 10.83 foi expandido até 20,0 L e o equilíbrio foi restabelecido. (a) Sem fazer cálculos, prediga se a concentração de equilíbrio do H_2 aumentou ou diminuiu e explique suas conclusões. (b) Calcule as novas concentrações de equilíbrio e avalie sua predição. (c) Para levar ao máximo a produção de H_2, a reação deve ser feita em pressões baixas ou altas? Em temperaturas mais baixas ou mais altas? Justifique suas respostas.

10.85 Uma mistura gasosa de 2,23 mmols de N_2 e 6,69 mmols de H_2 foi colocada em um reator de 500. mL e aquecida em 600 K, atingindo o equilíbrio. Será que ocorrerá a formação de mais amônia se a mistura em equilíbrio for aquecida até 700. K? Para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K = 1{,}7 \times 10^{-3}$ em 600. K e $7{,}8 \times 10^{-5}$ em 700. K

10.86 Uma mistura gasosa de 1,1 mmol de SO_2 e 2,2 mmols de O_2 foi colocada em um reator de 250 mL e aquecida até 500. K, atingindo o equilíbrio. Será que ocorrerá a formação de mais trióxido de enxofre se a mistura em equilíbrio for resfriada até 298 K? Para a reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ em 500. K e $4{,}0 \times 10^{24}$ em 298 K.

10.87 Em 500.°C, $K_c = 0{,}061$ para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Se a análise mostra que a composição é $3{,}00\ mol\cdot L^{-1}$ em N_2, $2{,}00\ mol\cdot L^{-1}$ em H_2 e $0{,}500\ mol\cdot L^{-1}$ em NH_3, a reação está em equilíbrio? Se não, em que direção a reação tende a se deslocar para atingir o equilíbrio?

10.88 Em 2500. K, a constante de equilíbrio da reação $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,ClF$ é $K_c = 20$. A análise de uma mistura em um reator, em 2500. K, revelou a presença de $0{,}18\ mol\cdot L^{-1}$ de Cl_2, 0,31 $mol\cdot L^{-1}$ de F_2 e $0{,}92\ mol\cdot L^{-1}$ de ClF. Será que ClF tende a se formar ou a se decompor quando a reação avança até o equilíbrio?

10.89 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C e em 150.°C, para cada uma das seguintes reações. Use os dados disponíveis no Apêndice 2A.

(a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

(b) $H_2(g) + D_2O(l) \rightleftharpoons D_2(g) + H_2O(l)$

10.90 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C e em 100.°C, para cada uma das seguintes reações. Use os dados disponíveis no Apêndice 2A.

(a) $HgO(s) \rightleftharpoons Hg(l) + O_2(g)$

(b) propeno $(C_3H_6, g) \rightleftharpoons$ ciclo-propano (C_3H_6, g)

10.91 Combine a equação de K_c em termos de K com a equação de van't Hoff para obter o análogo da equação de van't Hoff para K_c.

10.92 A vaporização de um líquido pode ser tratada como um caso especial de equilíbrio. Como a pressão de vapor de um líquido varia com a temperatura? *Sugestão:* Verifique o significado de K para a vaporização e obtenha uma versão da equação de van't Hoff que se aplique à pressão de vapor.

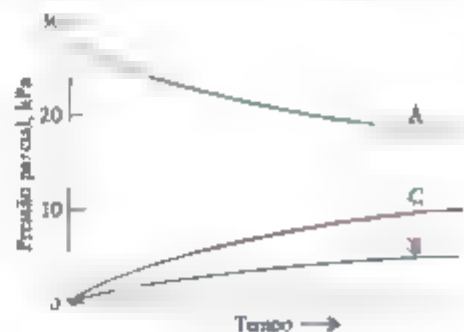
Exercícios integrados

10.93 A dissociação de uma molécula diatômica, $X_2(g) \rightleftharpoons 2\,X(g)$, ocorre em 500. K. A Figura 1 mostra o estado de dissociação no equilíbrio e a Figura 2, o estado de equilíbrio após uma mudança. Quais das seguintes mudanças produziram a alteração verificada? (a) Aumento da temperatura. (b) Adição de átomos de X. (c) Redução do volume. (d) Adição de um catalisador. Explique sua seleção.

10.94 Em 25°C, $K = 47{,}9$ para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$. (a) Se 0,020 mol de N_2O_4 e 0,010 mol de NO_2 forem colocados em um recipiente de 2,00 L e a reação atingir o equilíbrio, quais são as concentrações de equilíbrio de N_2O_4 e NO_2? (b) 0,010 mol de NO_2 foi adicionado à mistura em equilíbrio. Como esta mudança afetará a concentração de N_2O_4? (c) Justifique sua conclusão calculando as novas concentrações de NO_2 e N_2O_4.

10.95 A reação total da fotossíntese é $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g)$, e $\Delta H = +2\,802$ kJ. Suponha que a reação esteja no equilíbrio. Diga que consequência cada uma das seguintes mudanças teria sobre a composição de equilíbrio (tendência de mudança na direção dos reagentes, tendência de mudança na direção dos produtos, ou não ter consequência alguma): (a) aumento da pressão parcial de O_2; (b) compressão do sistema; (c) aumento da quantidade de CO_2; (d) aumento da temperatura; (e) remoção parcial de $C_6H_{12}O_6$; (f) adição de água; (g) redução da pressão parcial de CO_2.

10.96 Uma certa reação catalisada por uma enzima em um ciclo bioquímico tem constante de equilíbrio 10 vezes superior à da próxima etapa do ciclo. Se a energia livre de Gibbs padrão da primeira reação é $-200.\ kJ\cdot mol^{-1}$, qual é a energia livre de Gibbs padrão da segunda reação?

10.97 O gráfico abaixo mostra a variação das pressões parciais de reagentes e produtos com o tempo na decomposição do composto A em B e C. Os três compostos são gases. Use o gráfico para fazer o seguinte. (a) Escrever uma equação química balanceada para a reação. (b) Calcular a constante de equilíbrio da reação. (c) Calcular o valor de K_c para a reação em 25°C.

10.98 O gráfico seguinte mostra um sistema formado pelos compostos A e B em um recipiente rígido, de volume constante. (a) Descreva a mudança que ocorre e como ela afeta o sistema. (b) Escreva a equação química da reação que ocorreu. (c) Calcule o valor de *K* da reação.

10.99 Em 1.565 K, as constantes de equilíbrio das reações (1) $2\ H_2O(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$ e (2) $2\ CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g) + O_2(g)$ são $1,6 \times 10^{-11}$ e $1,3 \times 10^{-10}$, respectivamente. (a) Qual é a constante de equilíbrio da reação (3) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ na mesma temperatura? (b) Mostre que a maneira pela qual as constantes de equilíbrio são calculadas é coerente com a maneira pela qual os valores de $\Delta G_r°$ são calculados ao combinar-se duas ou mais equações, determinando $\Delta G_r°$ para (1) e (2), e usando esses valores para calcular $\Delta G_r°$ e K, para a reação (3).

10.100 1,50 mol de NH_3 se decompôs pela reação $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$ em um recipiente de 1,0 L em uma dada temperatura. No equilíbrio, resta 0,20 mol de NH_3. (a) Calcule *K* para a reação. (b) Use a informação da Tabela 10.2 para estimar a temperatura em que a reação ocorreu.

10.101 0,020 mol de NO_2 foi colocado em um balão de 1,00 L e a reação $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ atingiu o equilíbrio em 298 K. (a) Use as informações da Tabela 10.2 para calcular as concentrações de equilíbrio dos dois gases. (b) O volume do balão foi reduzido à metade do volume original. Calcule as novas concentrações de equilíbrio dos gases.

10.102 0,100 mol de SO_3 foi colocado em um recipiente de 2,00 L e a reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ atingiu o equilíbrio em 700 K. (a) Use as informações da Tabela 10.2 para calcular as concentrações de equilíbrio dos dois gases. (b) O volume do recipiente foi aumentado até 4,00 L. Calcule as novas concentrações de equilíbrio dos gases.

10.103 Seja α a fração molar das moléculas de PCl_5 que foi decomposta em PCl_3 e Cl_2 na reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ em um recipiente de volume constante. A quantidade de PCl_5 no equilíbrio é $n(1 - \alpha)$, em que *n* é a quantidade inicialmente presente. Derive uma equação para *K* em termos de α e da pressão total *P*, e resolva para α em termos de *P*. Calcule a fração decomposta em 556 K, em que $K = 4,96$ e a pressão total é (a) 0,50 bar, (b) 1,00 bar.

10.104 Os compostos metil-propeno, *cis*-2-buteno(g) e *trans*-2-buteno(g) são isômeros de fórmula C_4H_8 com $\Delta G_f° = +58,07$, $+65,86$ e $+62,97\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, respectivamente. Na presença de um catalisador de metal adequado, os três compostos podem se interconverter e atingir o equilíbrio. Qual será a percentagem de cada isômero no equilíbrio em 25°C?

10.105 (a) Qual é a energia livre de Gibbs padrão da reação $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ quando $K = 1,00$? (b) Use os dados do Apêndice 2A para estimar a temperatura em que $K = 1,00$. (c) Nessa temperatura, um cilindro é enchido com CO(g) em 10,00 bar, $H_2O(g)$ em 10,00 bar, $H_2(g)$ em 5,00 bar e $CO_2(g)$ em 5,00 bar. Qual será a pressão parcial destes gases quando o sistema estiver em equilíbrio? (d) Se o cilindro tivesse sido cheio com CO(g) em 6,00 bar, $H_2O(g)$ em 4,00 bar, $H_2(g)$ em 5,00 bar e $CO_2(g)$ em 10,00 bar, quais seriam as pressões parciais no equilíbrio?

10.106 Examine o equilíbrio $A(g) \rightleftharpoons 2\ B + 3\ C(g)$ em 25°C. Quando A é colocado em um cilindro, sob 10,0 atm, e o sistema entra em equilíbrio, a pressão final é 15,76 atm. Qual é o $\Delta G_r°$ da reação?

10.107 (a) Use os dados da Tabela 10.2 e calcule as energias livres de Gibbs de formação dos átomos de halogênio X(g), em 1000. K. (b) Mostre que esses dados se correlacionam com a energia das ligações X—X lançando em gráfico a energia livre de Gibbs de formação contra as energias de dissociação das ligações e números atômicos. Explique as tendências que encontrar.

10.108 O gás fosfina, PH_3, decompõe-se segundo a reação $2\ PH_3(g) \longrightarrow 2\ P(s) + 3\ H_2(g)$. Em um experimento, fosfina pura foi colocada em um balão de 1,00 L, rígido e selado, em 0,64 bar e 298 K. Quando o equilíbrio foi alcançado, a pressão total no balão era 0,93 bar. (a) Calcule as pressões parciais de H_2 e PH_3. (b) Calcule a massa (em gramas) de P produzida no equilíbrio. (c) Calcule *K* para esta reação.

10.109 (a) Calcule *K*, em 25°C, para a reação $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ Br(g)$ a partir dos dados termodinâmicos do Apêndice 2A. (b) Qual é a pressão de vapor do bromo líquido? (c) Qual é a pressão de vapor de Br(g) acima do líquido em uma garrafa de bromo em 25°C? (d) Um estudante deseja adicionar 0,0100 mol de Br_2 a uma reação e fará isso enchendo um frasco sob vácuo com vapor de Br_2 de um reservatório que contém somente bromo líquido em equilíbrio com seu vapor. O frasco será selado e, então, transferido para o recipiente da reação. Que volume o frasco do estudante deve ter para que ele possa transferir 0,010 mol de $Br_2(g)$ em 25°C?

10.110 Um reator está cheio de $Cl_2(g)$ em 1,00 bar e $Br_2(g)$ em 1,00 bar, que reagem em 1000 K para formar BrCl(g), de acordo com a equação $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$, $K = 0,2$. Construa um gráfico da energia livre de Gibbs desse sistema em função da pressão parcial de BrCl quando a reação se aproxima do equilíbrio.

10.111 O processo de Claus, que é usado para remover enxofre do petróleo, na forma de dióxido de enxofre, baseia-se na reação $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3\ S(s) + 2\ H_2O(g)$. (a) Use dados do Apêndice 2A para determinar a constante de equilíbrio desta reação em 25°C. (b) Certas mudanças (veja a tabela seguinte) são feitas nesta mistura. Considere cada mudança separadamente, determine o efeito (aumenta, diminui, não se altera) que a mudança tem nos valores originais de equilíbrio sobre a quantidade da segunda coluna (ou *K*, se for especificado). A temperatura e o volume são constantes, exceto quando especificado.

Mudança	Quantidade
(a) adicione S	quantidade de H_2O
(b) adicione H_2S	quantidade de SO_2
(c) remova H_2O	quantidade de SO_2
(d) remova SO_2	quantidade de S
(e) adicione SO_2	K
(f) diminua o volume	quantidade de SO_2
(g) aumente a temperatura	quantidade de SO_2

10.112 Use os dados da Tabela 10.2 e gráficos padrão de computador para determinar a entalpia e a entropia do equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ e estimar a entalpia da ligação N–N em N_2O_4. Como esse valor se compara com a entalpia média da ligação N–N que está na Tabela 7.8?

10.113 A distribuição de íons Na^+ em uma membrana biológica típica é 10. $mmol{\cdot}L^{-1}$ dentro da célula e 140 $mmol{\cdot}L^{-1}$ fora da célula. No equilíbrio, as concentrações seriam iguais, mas em uma célula viva os íons não estão no equilíbrio. Qual é a diferença de energia livre de Gibbs para os íons Na^+ na membrana em 37°C (temperatura normal do corpo)? A diferença de concentração é mantida por acoplamento a reações que têm pelo menos esta diferença de energia livre de Gibbs.

10.114 ATP é um composto que fornece energia para reações químicas do organismo ao se hidrolisar. Para a hidrólise do ATP em 37°C (temperatura normal do corpo), $\Delta H_r° = -20.\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ e $\Delta S_r° = +34\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Considerando estas quantidades independentes da temperatura, calcule a temperatura na qual a constante de equilíbrio da hidrólise do ATP é maior do que 1.

10.115 A reação $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ atinge o equilíbrio em uma solução de clorofórmio, em 25°C, quando as concentrações são 0,405 $mol{\cdot}L^{-1}$ em N_2O_4 e 2,13 $mol{\cdot}L^{-1}$ em NO_2. (a) Calcule a K da reação. (b) Uma quantidade extra de 1,00 mol de NO_2 é adicionada a 1,00 L da mistura e deixa-se que o sistema atinja o equilíbrio novamente, na mesma temperatura. Use o princípio de Le Chatelier para prever a direção da mudança (aumento, diminuição ou nenhuma mudança) para N_2O_4, NO_2 e K, após a adição de NO_2. (c) Calcule as concentrações finais de equilíbrio após a adição de NO_2 e confirme se suas previsões na parte (b) foram válidas. Se elas não estiverem de acordo, reveja seus procedimentos e repita-os, se necessário.

10.116 Para gerar o material inicial para um polímero usado em garrafas de água, remove-se hidrogênio do etano produzido a partir do gás natural para obter eteno na reação catalisada $C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g)$. Use as informações do Apêndice 2A para calcular a constante de equilíbrio da reação em 298 K. (a) Se a reação começa com a adição do catalisador a um balão contendo C_2H_6 em 10,0 bar, qual será a pressão parcial de C_2H_4 no equilíbrio? (b) Identifique três procedimentos que o fabricante pode utilizar para aumentar o rendimento do produto.

10.117 Diga qual é a pressão de vapor da água pesada, D_2O, e da água normal, em 25°C, usando os dados do Apêndice 2A. Como esses valores se comparam? Use seu conhecimento das forças intermoleculares para explicar as diferenças observadas.

10.118 Um químico tem de preparar o composto PH_3BCl_3 usando a reação $PH_3(g) + BCl_3(g) \longrightarrow PH_3BCl_3(s)$, para a qual K = 19,2 em 60.°C. Escreva a expressão de K. (b) Qual é o valor de K_c nessa reação? (c) Um pouco de PH_3BCl_3 sólido foi adicionado a um balão fechado de 500. mL em 60.°C que já continha 0,0128 mol de PH_3. Qual é a concentração de equilíbrio do PH_3? (d) Em 70.°C, K = 26,2. A reação é exotérmica ou endotérmica? Explique seu raciocínio. (e) Qual é o novo valor de K_c? (f) Os reagentes da reação acima podem ser classificados como ácidos ou bases? Explique sua resposta.

10.119 É possível escolher um "estado padrão" diferente (afinal, as moléculas não "sabem" qual é seu estado padrão) para a pressão ou a concentração de espécies químicas. O estado padrão correspondente aos dados do Apêndice 2A é P = 1 bar ou 1 M, como apropriado. Calcule o valor de $\Delta G_f°$ das seguintes espécies, se a condição do estado padrão for alterada para as condições listadas (a temperatura continua sendo 298 K):

(a) $HI(g)$, estado padrão corresponde a 1 atm

(b) $CO(g)$, estado padrão corresponde a 1 atm

(c) $HCN(g)$, estado padrão corresponde a 1 Torr

(d) $CH_4(g)$, estado padrão corresponde a 1 Pa

10.120 O ciclo-hexano (C) e o metil-ciclo-pentano (M) são isômeros de fórmula molecular C_6H_{12}. A constante de equilíbrio do rearranjo $C \rightleftharpoons M$ em solução é 0,140, em 25°C. (a) Preparou-se uma solução com 0,0200 $mol{\cdot}L^{-1}$ de ciclo-hexano e 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$ de metil-ciclo-pentano. Será que o sistema está em equilíbrio? Se não está, será que ele tende a formar mais reagentes ou mais produtos? (b) Quais são as concentrações de ciclo-hexano e metil-ciclo-pentano no equilíbrio? (c) Se a temperatura aumentar para 50°C, a concentração do ciclo-hexano passa a ser 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$ quando o equilíbrio for restabelecido. Calcule a nova constante de equilíbrio. (d) A reação é exotérmica ou endotérmica, em 25°C? Explique sua conclusão.

10.121 Construa gráficos de 250 K a 350 K das reações com energia livre de Gibbs padrão entre $+11\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ e $+15\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, em incrementos de $1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Que constante de equilíbrio é mais sensível a variações de temperatura?

10.122 (a) Use gráficos padrão de computador e dados de 1000. K e 1200. K da Tabela 10.2 para lançar em gráfico as equações de van't Hoff da dissociação dos halogênios diatômicos em seus átomos, $X_2(g) \rightleftharpoons 2\,X(g)$. (b) Use os gráficos para determinar as entalpias e entropias de dissociação. (c) Use esses dados para calcular as entropias molares dos átomos de halogênio na fase gás, $X(g)$.

10.123 Os dois poluentes do ar, SO_2 e NO_2, podem reagir na atmosfera como na reação $SO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow SO_3(g) + NO(g)$. (a) Diga qual é o efeito das seguintes alterações na quantidade de NO_2 quando a reação entra em equilíbrio em um bulbo de aço inoxidável com entradas para a admissão de compostos químicos: (i) a quantidade de NO aumenta; (ii) SO_3 é removido por condensação; (iii) a pressão é triplicada pela admissão de hélio. (b) Sabendo que $K = 6{,}0 \times 10^3$, em uma dada temperatura, calcule a quantidade (em mols) de NO que deve ser adicionada a um balão de 1,00 L que contém 0,245 mol de $SO_2(g)$ para formar 0,240 mol de $SO_3(g)$ no equilíbrio.

Ligações com a química

10.124 As reações entre gases na atmosfera não estão em equilíbrio, mas para conhecê-las em profundidade, precisamos

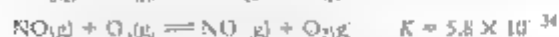
estudar suas velocidades e seu comportamento sob condições de equilíbrio.

(a) A reação $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$ resume o esgotamento do ozônio da estratosfera. Use os dados do Apêndice 2A para determinar a energia livre de Gibbs padrão e a entropia-padrão da reação.

(b) Qual é a constante de equilíbrio da reação da parte (a) em 25°C? Qual é a importância de sua resposta para o problema do esgotamento do ozônio?

(c) Uma reação que destrói o ozônio na estratosfera é $O_3(g) + O(g) \rightleftharpoons 2\ O_2(g)$. Calcule o valor da constante de equilíbrio desta reação em 25°C, sabendo que nesta temperatura a reação é catalisada (acelerada) por moléculas de NO_2 em um processo em duas etapas:

$NO_2(g) + O(g) \rightleftharpoons NO(g) + O_2(g) \qquad K = 7 \times 10^{[illegible]}$

$NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g) \qquad K = 5.8 \times 10^{-34}$

(d) Use sua resposta da parte (c) para encontrar a energia livre de Gibbs padrão da formação de átomos de O.

(e) A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, que dá uma contribuição importante para a concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera, pode ser expressa como $\ln K = 2{,}5 - (21\ 700\ K)/T$. Qual é a entalpia-padrão da reação direta em 298 K? Esta reação avançará mais nas temperaturas muito baixas da estratosfera ou nas temperaturas elevadas de um motor de combustão interna?

(f) Uma mistura equimolar de N_2 e O_2 foi aquecida em uma determinada temperatura até que a reação da parte (e) atingiu o equilíbrio. A mistura de reação no equilíbrio contém um número igual de mols de reagentes e produtos. Em que temperatura a reação ocorreu?

(g) Uma mistura equimolar de N_2 e O_2 na pressão total de 4,00 bar entrou em equilíbrio conforme a reação da parte (e) em 1.200 K. Qual será a pressão parcial de cada reagente e produto no equilíbrio?

Ácidos e Bases

Quais são as ideias importantes? Os ácidos de Brønsted são doadores de prótons e as bases de Brønsted são aceitadoras de prótons. A composição de uma solução de um ácido ou de uma base sempre se ajusta para satisfazer os valores das constantes de equilíbrio de todas as reações de transferência de prótons que estão ocorrendo.

Por que precisamos estudar este assunto? O Capítulo 10 desenvolveu os conceitos de equilíbrio químico na fase gás. Este capítulo estende essas ideias aos sistemas em água, que são importantes em química e em biologia. Os equilíbrios entre ácidos, bases e água em células animais e vegetais são essenciais para a sobrevivência dos organismos. Para manter a sociedade humana e proteger nosso ecossistema, é preciso controlar — usando os conceitos introduzidos neste capítulo — a acidez da chuva, das águas naturais dos lagos e rios, e da água corrente fornecida nas cidades.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo desenvolve a introdução a ácidos e bases apresentada na Seção J. Ele utiliza e ilustra, também, os princípios da termodinâmica (Capítulos 7 e 8) e do equilíbrio químico (Capítulo 10). Utiliza em menor grau, ainda, os conceitos de ligação hidrogênio (Seção 5.5), polaridade de ligações (Seção 2.12) e força de ligação (Seções 2.14 e 2.15).

Duas das mais importantes classes de compostos em toda a química são os ácidos e as bases. Eles participam de um número imenso de reações e procedimentos analíticos nos laboratórios, na indústria e nos organismos vivos. Não é exagero dizer que a maior parte das reações que ocorrem em nosso organismo são reações de ácidos e bases: poderíamos até dizer que a vida é uma titulação demorada.

Veremos, neste capítulo, o que são ácidos e bases, e por que suas forças variam. Vamos utilizar a termodinâmica, particularmente as constantes de equilíbrio, para discutir quantitativamente a acidez e a basicidade e, assim, desenvolver nossa compreensão de seu comportamento. A seguir, usaremos nosso conhecimento dos equilíbrios que envolvem ácidos e bases para examinar sistemas em que mais de um equilíbrio ocorre simultaneamente, como é o caso em muitos sistemas naturais de importância ecológica e biológica.

NATUREZA DOS ÁCIDOS E BASES

Quando os químicos percebem que as reações de muitas substâncias têm características comuns, eles formulam uma definição simples que engloba todas essas substâncias. Quando descobrem que uma substância pertence a essa classe, eles inferem imediatamente muito de seu comportamento. Classificações desse tipo abrem a porta para a compreensão, evitando a memorização de propriedades de substâncias individuais. As reações das substâncias que chamamos de "ácidos" e "bases" são uma excelente ilustração dessa abordagem. O comportamento dessas reações foi inicialmente identificado nos estudos de soluções de ácidos e bases em água que levaram às definições de Arrhenius de ácidos e bases (Seção J). Entretanto, os químicos descobriram, posteriormente, que reações entre ácidos e bases também ocorrem em outros solventes e, até mesmo, na ausência de solvente. A definição original teve de ser substituída por uma definição mais ampla que incluísse esse novo conhecimento.

11.1 Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Brønsted propôs as seguintes definições:

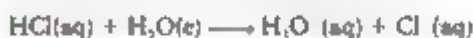
Um **ácido** é um doador de prótons.
Uma **base** é um aceitador de prótons.

Animação 11.1

FIGURA 11.1 Quando uma molécula de HCl dissolve-se em água, [illegible] átomo de H [illegible] átomo de [illegible] fazer parte de um íon hidrônio.

O termo *próton* nessas definições refere-se ao íon hidrogênio, H^+. Um ácido é uma espécie que contém um **átomo de hidrogênio ácido**, isto é, um átomo de hidrogênio que pode ser transferido na forma do núcleo, o próton, a outra espécie que age como base. As mesmas definições foram propostas independentemente pelo químico inglês Thomas Lowry, e a teoria nelas baseada é chamada de **teoria de Brønsted-Lowry** de ácidos e bases. Um doador de prótons é conhecido como **ácido de Brønsted** e um aceitador de prótons, como **base de Brønsted**. Sempre que nos referirmos a um "ácido" ou uma "base", neste capítulo, queremos dizer ácido de Brønsted ou base de Brønsted.

Uma substância só pode agir como um ácido na presença de uma base que possa aceitar os prótons ácidos. Um ácido não cede simplesmente seu hidrogênio ácido: o próton é transferido para a base. Por exemplo, HCl é um ácido de Brønsted. Na fase gás, a molécula de HCl permanece intacta. Quando, entretanto, a água dissolve o cloreto de hidrogênio, cada molécula de HCl transfere imediatamente um íon H^+ para uma molécula de H_2O vizinha, que aqui age como base (Fig. 11.1). Esse processo é uma **reação de transferência de próton**, uma reação em que um próton se transfere de uma molécula para outra. Dizemos que a molécula de HCl fica **desprotonada**:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como, no equilíbrio, praticamente todas as moléculas de HCl doam seus prótons para a água, o HCl é classificado como um *ácido forte*. A reação de transferência de prótons é praticamente completa. O íon H_3O^+ é chamado de *íon hidrônio*. Ele é fortemente hidratado em solução e existem algumas evidências de que a espécie é mais bem representada por $H_9O_4^+$ ou mesmo conjuntos (clusters) maiores com moléculas de água ligadas a um próton. Um íon hidrogênio em água é algumas vezes representado por $H^+(aq)$, mas devemos nos lembrar sempre que H^+ livre não existe em água e que H_3O^+ é uma representação melhor porque indica que uma base de Brønsted (H_2O) aceitou um próton.

Outro exemplo de ácido é o cianeto de hidrogênio, HCN, que transfere seus prótons para a água ao formar a solução conhecida como ácido cianídrico, HCN(aq). Entretanto, somente uma pequena fração das moléculas de HCN doa seus prótons e, portanto, como vimos na Seção J, classificaremos o HCN como um *ácido fraco* em água. Escreveremos a reação de transferência de próton como um equilíbrio:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$$

Como todos os equilíbrios químicos, esse é dinâmico e devemos pensar que os prótons trocam incessantemente de posição entre as moléculas de HCN e de H_2O, fornecendo uma concentração baixa, porém constante, de íons CN^- e H_3O^+. A reação de transferência de próton de um ácido forte como HCl para a água também é dinâmica, mas o equilíbrio está tão próximo da formação dos produtos, que podemos representá-lo somente pela reação direta, com uma seta simples.

Vimos na Seção J que um ácido de Arrhenius é um composto que produz íons hidrônio em água e que uma base de Arrhenius é um composto que produz íons hidróxido em água. A definição de Brønsted é mais geral porque ela inclui a possibilidade de que um íon seja um ácido (uma opção não permitida pela definição de Arrhenius). Por exemplo, um íon hidrogenocarbonato, HCO_3^-, uma das espécies presentes em águas naturais, pode agir como um doador de prótons e doar um próton para uma molécula de H_2O (Fig. 11.2):

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Essa reação se completa se os íons CO_3^{2-} forem removidos por precipitação com íons Ca^{2+} para formar carbonato de cálcio sólido. Na ausência de íons que removam os íons CO_3^{2-}, entretanto, o equilíbrio fica próximo dos reagentes porque um próton, com carga positiva, é removido do íon HCO_3^- com dificuldade.

FIGURA 11.2 As estalactites penduram-se no teto das cavernas e as estalagmites crescem no chão. Ambas são formadas por carbonatos a partir de íons hidrogenocarbonato solúveis transportados pelas águas do solo.

Na teoria de Brønsted-Lowry, a força de um ácido depende de quanto ele doa prótons ao solvente. Podemos, portanto, resumir a distinção entre ácidos fortes e fracos como:

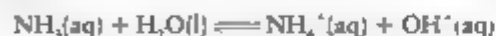
Um **ácido forte** está completamente desprotonado em solução.
Um **ácido fraco** está parcialmente desprotonado em solução.

A força de um ácido depende do solvente e um ácido que é forte em água pode ser fraco em outro solvente e vice-versa (veja a Seção 11.8). Como, porém, praticamente todas as reações em organismos vivos e muitas reações de laboratório ocorrem em água, a menos que seja especificado o contrário, esse é o solvente a que faremos referência neste capítulo.

Uma base de Brønsted tem um par de elétrons livres a que o próton pode se ligar. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Brønsted. Na dissolução de CaO em água, o forte campo elétrico do pequeno íon O^{2-}, com muita carga, retira um próton de uma molécula de H_2O vizinha (Fig. 11.3). Ao aceitar o próton, o íon óxido fica protonado. Cada íon óxido presente aceita um próton da água e, portanto, O^{2-} é um exemplo de uma *base forte* em água, uma espécie totalmente protonada. A seguinte reação ocorre quase completamente:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq)$$

Outro exemplo de base de Brønsted é a amônia. Quando uma molécula de NH_3 está em água, o par de elétrons do átomo de N aceita um próton da molécula de H_2O:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

O fato da molécula de NH_3 ser eletricamente neutra significa que ela tem um poder de retirar elétrons muito menor do que o do íon óxido. Como resultado, somente uma pequena porção das moléculas de NH_3 convertem-se em íons NH_4^+ (Fig. 11.4). A amônia é, portanto, um exemplo de *base fraca*. Todas as aminas, derivados orgânicos da amônia, como a metilamina, CH_3NH_2, são bases fracas em água. Como o equilíbrio de transferência de prótons em uma solução de amônia em água é dinâmico, podemos visualizar, em nível molecular, os prótons sendo incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O, de forma a manter uma pequena concentração constante de íons NH_4^+ e OH^-. A transferência de próton para a base forte O^{2-} também é dinâmica, mas como o equilíbrio está fortemente deslocado na direção dos produtos, como no caso do ácido forte, nós o representamos pela reação direta, com uma única seta.

Podemos resumir a distinção entre bases fortes e fracas como:

Uma **base forte** está completamente protonada em solução.
Uma **base fraca** está parcialmente protonada em solução.

Como no caso dos ácidos, a força da base depende do solvente. Uma base forte em água pode ser fraca em outro solvente ou vice-versa. As bases fortes em água estão listadas na Tabela J.1.

Uma nota em boa prática: Os óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos não são bases de Brønsted: os *íons* óxido e hidróxido que os formam é que são as bases (os cátions são íons espectadores). Entretanto, por conveniência, e usando as definições de Arrhenius, os químicos, com frequência, se referem a eles como bases.

Os produtos da transferência de prótons em uma solução em água também podem doar ou aceitar um próton da água e serem classificados como ácidos ou bases. Por exemplo, o íon CN^-, produzido quando HCN perde um próton, pode aceitar um próton de uma molécula vizinha de H_2O para formar HCN novamente. Assim, de acordo com a definição de Brønsted, CN^- é uma base. Ela é chamada de "base conjugada" do ácido HCN. Em geral, a **base conjugada** é a espécie produzida quando um ácido doa um próton:

$$\text{Ácido} \xrightarrow{\text{doa } H^+} \text{base conjugada}$$

Como HCN é o ácido que se forma quando um próton se transfere para um íon cianeto, ele é o "ácido conjugado" da base CN^-. Em geral, o **ácido conjugado** é a espécie produzida quando uma base aceita um próton:

$$\text{Base} \xrightarrow{\text{aceita } H^+} \text{ácido conjugado}$$

Uma ligação covalente coordenada é uma ligação em que ambos os elétrons de ligação vêm do mesmo átomo (Seção 2.11).

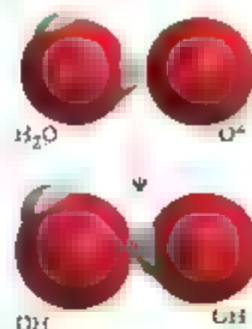



FIGURA 11.3 Quando um íon óxido está em água, ele exerce uma atração tão forte sobre o núcleo do átomo de hidrogênio de uma molécula de água vizinha que o íon hidrogênio é extraído da molécula como próton. Como resultado, o íon óxido forma dois íons hidróxido.

Animação 11.4

FIGURA 11.4 Nesta representação molecular da estrutura de uma solução de amônia em água em equilíbrio vemos que ainda existem moléculas de NH_3 porque nem todas elas foram protonadas pela transferência de íons hidrogênio da água. Em uma solução típica, somente cerca de 1 em cada 100 moléculas de NH_3 está protonada. O detalhe acima mostra apenas as espécies de soluto.

FIGURA 11.5 O pó branco é cloreto de amônio formado na reação entre o gás amônia e o gás cloreto de hidrogênio que escapa de uma solução concentrada de ácido clorídrico.

EXEMPLO 11.1

Escrever as fórmulas de ácidos e bases conjugados

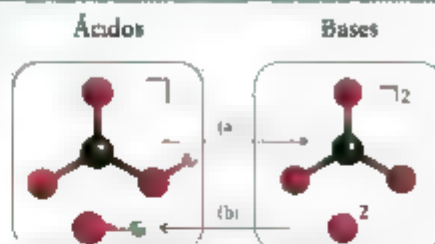
Escreva as fórmulas de (a) a base conjugada de HCO_3^- e (b) o ácido conjugado de O^{2-}.

PLANEJE Para proceder de modo sistemático, remova um íon H^+ para formar a base conjugada e adicione um íon H^+ para formar o ácido conjugado.

RESOLVA

A fórmula da base conjugada de um ácido tem um íon H^+ a menos do que o ácido; a fórmula do ácido conjugado de uma base tem um íon H^+ a mais do que a base.

(a) A base conjugada de HCO_3^- é CO_3^{2-}.

(b) O ácido conjugado de O^{2-} é OH^-.

Teste 11.1A Qual é (a) o ácido conjugado de OH^-, (b) a base conjugada de HPO_4^{2-}?

[***Resposta:*** (a) H_2O; (b) PO_4^{3-}]

Teste 11.1B Qual é (a) o ácido conjugado de H_2O; (b) a base conjugada de NH_3?

As definições de Brønsted de ácidos e bases também se aplicam a espécies em outros solventes que não a água e mesmo à fase gás, em que não há solvente. Por exemplo, quando ácido acético puro é adicionado à amônia líquida, ocorre transferência de prótons e o seguinte equilíbrio é atingido:

$$CH_3COOH(am) + NH_3(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(am) + NH_4^+(am)$$

(O símbolo "am" indica que a espécie está dissolvida em amônia líquida.) Um exemplo de transferência de próton em fase gás é a reação entre os gases cloreto de hidrogênio e amônia. Eles produzem um pó fino de cloreto de amônio, que é frequentemente encontrado cobrindo superfícies em laboratórios de química (Fig. 11.5):

$$HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Um ácido de Brønsted é um doador de prótons e uma base de Brønsted é um aceitador de prótons. A base conjugada de um ácido é a base formada quando o ácido doou o próton. O ácido conjugado de uma base é o ácido que se formou quando a base aceitou o próton. Um ácido forte está completamente desprotonado em solução; um ácido fraco está parcialmente desprotonado em solução. Uma base forte está completamente protonada em solução; uma base fraca está parcialmente protonada em solução.

11.2 Ácidos e bases de Lewis

A teoria de Brønsted-Lowry focaliza a transferência de um próton entre duas espécies. Entretanto, os conceitos de ácido e base são mais amplos do que a simples transferência de prótons. Muitas outras substâncias podem ser classificadas como ácidos ou bases pela definição desenvolvida por G. N. Lewis:

Um **ácido de Lewis** é um aceitador de par de elétrons.
Uma **base de Lewis** é um doador de par de elétrons.

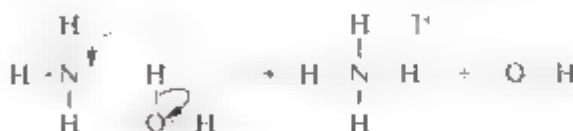
Quando uma base de Lewis doa um par de elétrons a um ácido de Lewis, as duas espécies partilham um par de elétrons a partir de uma ligação covalente coordenada. Um próton (H^+) é um aceitador de par de elétrons e, portanto, um ácido de Lewis, porque ele pode unir-se a ("aceitar") um par de elétrons isolados de uma base de Lewis. Em outras palavras, um ácido de Brønsted é o fornecedor de um ácido de Lewis particular, o próton.

A teoria de Lewis é mais geral do que a teoria de Brønsted-Lowry. Por exemplo, átomos e íons de metais podem agir como ácidos de Lewis, como na formação de $Ni(CO)_4$ a partir de átomos de níquel (o ácido de Lewis) e monóxido de carbono (a base de Lewis), mas eles não

são ácidos de Brønsted. Da mesma forma, uma base de Brønsted é um tipo especial de base de Lewis, uma substância que pode utilizar um par de elétrons isolados para formar uma ligação covalente com um próton. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Lewis. Ele forma uma ligação covalente coordenada com o próton, um ácido de Lewis, fornecendo o par de elétrons da ligação:

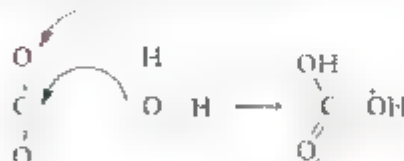
$$\mathrm{O^{2-} + H{-}O{-}H \longrightarrow O{-}H^- + O{-}H^-}$$

As setas curvas pretas mostram a direção do fluxo imaginário de elétrons; a seta curva vermelha mostra a transferência de próton. De modo semelhante, quando a amônia, NH_3, uma base de Lewis, dissolve em água, algumas das moléculas aceitam prótons das moléculas de água:

$$\mathrm{NH_3 + H{-}O{-}H \longrightarrow NH_4^+ + O{-}H^-}$$

A definição de Lewis para as bases também é mais ampla do que a definição de Brønsted. Todas as bases de Brønsted são também bases de Lewis, mas nem toda base de Lewis é base de Brønsted. Por exemplo, o monóxido de carbono é uma base de Lewis importante por suas reações com metais, mas não é uma base de Brønsted porque não aceita prótons.

Uma nota em boa prática: As entidades que são classificadas como ácidos e bases são diferentes em cada teoria. Na teoria de Lewis, o próton é um ácido; na teoria de Brønsted, a espécie que *fornece* o próton é o ácido. Em ambas as teorias, a espécie que aceita um próton é uma base; na teoria de Arrhenius, o composto que *fornece* o aceitador de prótons é a base (Fig. 11.6).

Muitos óxidos de não metais são ácidos de Lewis que reagem com água para dar ácidos de Brønsted. Um exemplo é a reação de CO_2 com água:

$$\mathrm{O{=}C{=}O + H{-}O{-}H \longrightarrow (HO)C({=}O)OH}$$

Nesta reação, o átomo de C de CO_2, o ácido de Lewis, aceita um par de elétrons do átomo de O de uma molécula de água, a base de Lewis, e um próton migra de um átomo de oxigênio de H_2O para um átomo de oxigênio de CO_2. O produto, a molécula de H_2CO_3, é um ácido de Brønsted.

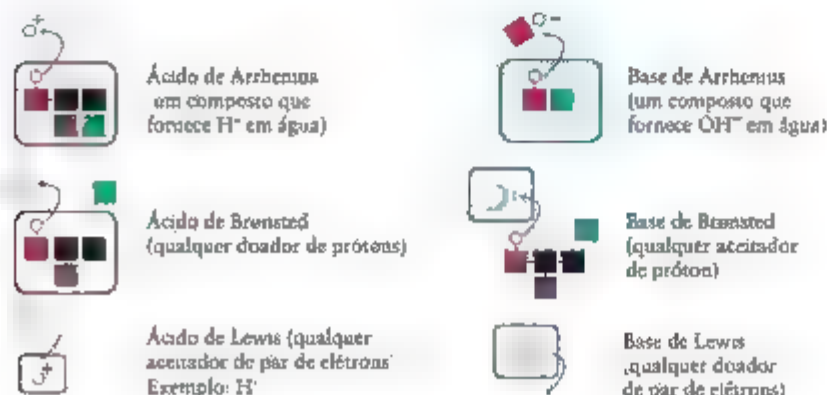



FIGURA 11.6 A coluna da esquerda ilustra a ação dos ácidos nas definições de Arrhenius, Brønsted e Lewis. A coluna da direita mostra a ação das bases correspondentes. Em cada caso, os retângulos abaulados cercam o ácido ou a base e os círculos brancos representam íons hidrogênio. O quadrado verde representa um íon espectador. A definição de Arrhenius inclui os íons espectadores, enquanto a definição de Brønsted pode ser aplicada a um composto ou, como aqui, a um íon. Note que só a definição de Arrhenius exige a presença de água (o fundo azul).

Embora as definições de Lewis sejam extensões naturais das de Brønsted, elas são muito amplas para a maior parte de nossos objetivos no capítulo. Como a transferência de prótons tem um papel muito especial na química, vamos focalizá-lo no resto do capítulo. Veremos no Capítulo 16, porém, que as definições de Lewis têm um papel muito importante e, lá, elas terão preponderância.

Teste 11.2A Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos do equilíbrio de transferência de prótons $HNO_2(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$. (b) Que espécies (não necessariamente explícitas) são ácidos de Lewis e que espécies são bases de Lewis?

[***Resposta:*** (a) Ácidos de Brønsted, HNO_2, $H_2PO_4^-$; bases de Brønsted, HPO_4^{2-} e NO_2^-; (b) Ácido de Lewis, H^+; base de Lewis, HPO_4^{2-} e NO_2^-]

Teste 11.2B Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos do equilíbrio de transferência de prótons $HCO_3^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + NH_3(aq)$. (b) Que espécies (não necessariamente explícitas) são ácidos de Lewis e que espécies são bases de Lewis?

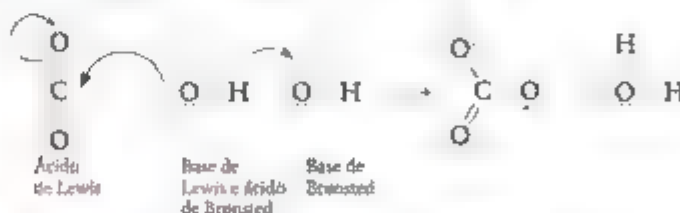
Um ácido de Lewis é um aceitador de par de elétrons. Uma base de Lewis é um doador de par de elétrons. Um próton é um ácido de Lewis que se liga a um par isolado de elétrons fornecido por uma base de Lewis.

11.3 Óxidos ácidos, básicos e anfotéricos

Um **óxido ácido** é um óxido que reage com água para formar um ácido de Brønsted em solução; um exemplo é o CO_2, que forma H_2CO_3, como vimos na Seção 11.2. O dióxido de carbono, por exemplo, reage com o OH^- presente nas soluções de hidróxido de sódio em água:

$$2\,NaOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Podemos ter uma idéia da complexidade subjacente desta reação observando que ela envolve o ataque do OH^-, que age como base de Lewis, ao CO_2 e a transferência de próton para outro íon OH^- que age como base de Brønsted (embora estes processos estejam sendo mostrados juntos aqui, eles não ocorrem em uma etapa):

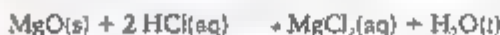
O=C=O (Ácido de Lewis) + ⁻O–H (Base de Lewis e ácido de Brønsted) + ⁻O–H (Base de Brønsted) → O=C(O⁻)–O⁻ + H–O–H

A crosta branca que aparece, às vezes, nas pastilhas de hidróxido de sódio é uma mistura de carbonato de sódio formado dessa maneira e de hidrogenocarbonato de sódio formado em uma reação semelhante:

$$NaOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow NaHCO_3(aq)$$

Um **óxido básico** é um óxido que reage com água para formar uma solução de íons hidróxido, como na reação:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

Os óxidos básicos são compostos *iônicos* que reagem com ácidos para dar um sal e água. Por exemplo, o óxido de magnésio, um óxido básico, reage com ácido clorídrico:

$$MgO(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

Nesta reação, a base O^{2-} aceita dois prótons dos íons hidrônio da solução de ácido clorídrico.

Os metais formam, em geral, óxidos básicos, e os não metais formam óxidos ácidos, mas o que acontece com os elementos que ficam na fronteira diagonal entre os metais e os não

FIGURA 11.7 Os elementos da linha diagonal dos metalóides e próximos a ela normalmente formam óxidos anfotéricos (indicados pelas letras vermelhas).

FIGURA 11.8 Certos elementos do bloco d formam óxidos anfotéricos, particularmente nos estados de oxidação intermediários (como mostramos aqui para o Período 4).

metais? Nessa região, do berílio ao polônio, o caráter de metal funde-se com o caráter de não metal e os óxidos desses elementos têm caráter ácido e caráter básico (Fig. 11.7). Substâncias que reagem com ácidos e com bases são chamadas de **anfóteras**, da palavra grega para "ambos". O óxido de alumínio, Al_2O_3, por exemplo, é anfótero. Ele reage com ácidos:

$$Al_2O_3(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

e, também, com bases:

$$2\,NaOH(aq) + Al_2O_3(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na[Al(OH)_4](aq)$$

O produto da segunda reação é o aluminato de sódio, que contém o íon aluminato, $Al(OH)_4^-$. A Fig. 11.7 mostra outros elementos do grupo principal que formam óxidos anfotéricos. O caráter ácido, anfotérico ou básico dos óxidos dos metais do bloco d dependem de seu estado de oxidação (Fig. 11.8, veja também o Capítulo 16).

Os metais formam óxidos básicos e os não metais formam óxidos ácidos. Os elementos da linha diagonal, do berílio ao polônio, e vários metais do bloco d formam óxidos anfóteros.

11.4 Troca de prótons entre moléculas de água

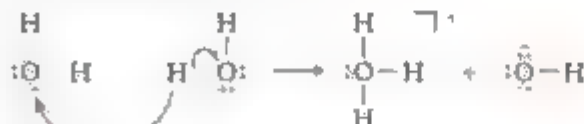
Uma importante consequência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Vimos, por exemplo, que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como HCl ou HCN) para formar um íon H_3O^+. Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como O^{2-} ou NH_3) e tornar-se um íon OH^-. Assim, a água é, também, um ácido. Dizemos, então, que a água é **anfiprótica**, isto é, que ela pode agir como doadora e como aceitadora de prótons.

Uma nota em boa prática: Distinga *anfotérico* de *anfiprótico*. O metal alumínio é anfotérico (reage com ácidos e com bases), mas não tem átomos de hidrogênio para doar como prótons, logo não é anfiprótico.

Como a água é anfiprótica porque funciona como ácido e como base, ocorre transferência de prótons entre moléculas de água até mesmo em água pura, com uma molécula agindo como doador de prótons e outra como aceitador de prótons:

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad \text{(A)}$$

Mais detalhadamente, a reação direta é:

$$H_2\ddot{O}: + H{-}\ddot{O}H \longrightarrow [H_3O]^+ + :\ddot{O}{-}H^-$$

A reação é muito rápida em ambas as direções e o equilíbrio está sempre presente na água e em suas soluções. Em cada copo de água, prótons dos átomos de hidrogênio migram incessantemente de uma molécula para outra. Esse tipo de reação, em que uma molécula transfere um próton para outra molécula igual, é chamado de **autoprotólise** (Fig. 11.9).

A constante de equilíbrio para a reação A é

$$K = \frac{a_{H_3O^+}\,a_{OH^-}}{(a_{H_2O})^2}$$

FIGURA 11.9 Como resultado da autoprotólise, a água pura contém, além das moléculas de água, íons hidrônio e íons hidróxido. A concentração dos íons que resultam da autoprotólise é de cerca de 10^{-7} mol·L^{-1}, logo, somente 1 molécula em 200 milhões está ionizada. O destaque mostra somente os íons.

K_w também é conhecida como *constante de autoionização* da água e, às vezes, como *constante de produção de íons*.

Em soluções diluídas em água (as únicas que usaremos neste capítulo), o solvente está quase puro, logo, sua atividade pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de autoprotólise** da água e é escrita como K_w:

$$K_w = a_{H_3O^+}a_{OH^-} \qquad (1a)$$

Como vimos na Seção 10.2, a atividade de um soluto J em uma solução diluída é aproximadamente igual à concentração molar relativa à concentração molar padrão, $[J]/c°$, com $c° = 1\ mol \cdot L^{-1}$, logo, uma forma prática dessa expressão é:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad (1b)^*$$

em que, como no Capítulo 10, simplificamos a expressão pela substituição de $[J]/c°$ por $[J]$, o valor numérico da molaridade em mols por litro, sem as unidades.

Em água pura, em 25°C, as concentrações molares de H_3O^+ e OH^- são iguais e têm o valor experimental $1{,}0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$. Assim, em 25°C,

$$K_w = (1{,}0 \times 10^{-7}) \times (1{,}0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

As concentrações de H_3O^+ e OH^- são muito pequenas em água pura, o que explica por que a água pura é tão má condutora de eletricidade. Para imaginar o grau extremamente baixo da autoprotólise, suponha que cada letra deste livro é uma molécula de água. Precisaríamos procurar em mais de 50 exemplares para encontrar uma molécula de água ionizada. A menos que outra informação seja dada, todos os cálculos deste capítulo se referem a 25°C.

Ponto para pensar: A reação de autoprotólise é endotérmica. Você espera que K_w aumente ou diminua com a temperatura crescente?

É importante lembrar que K_w não é fundamentalmente diferente das constantes de equilíbrio estudadas no Capítulo 10. *Como K_w é uma constante de equilíbrio, o produto das concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- é sempre igual a K_w.* Podemos aumentar a concentração de íons H_3O^+ por adição de ácido, porém, a concentração de íons OH^- decresce para manter o valor de K_w. Alternativamente, podemos aumentar a concentração de íons OH^- por adição de base, mas, então, a concentração de íons H_3O^+ diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de H_3O^+ e OH^- como uma gangorra, quando uma sobe, a outra desce (Fig. 11.10).

Animação 11.10

FIGURA 11.10 O produto das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água (água pura e soluções em água) é constante. Se a concentração de um tipo de íon cresce, a do outro decresce, para manter constante o produto das concentrações.

EXEMPLO 11.2

Cálculo da concentração de íons em uma solução de um hidróxido de metal

Quais são as concentrações de íons H_3O^+ e OH^- em uma solução 0,0030 M de $Ba(OH)_2(aq)$ em 25°C?

Antecipe Como o composto contém íons OH^-, eles estarão presentes em concentração muito elevada mas deve haver uma pequena concentração de íons H_3O^+ para manter o valor de K_w.

PLANEJE A maior parte dos hidróxidos dos Grupos 1 e 2 podem ser considerados como totalmente dissociados em solução. Use a fórmula para decidir quantos íons OH^- são fornecidos por cada fórmula unitária e calcule a concentração desses íons em solução. Para encontrar a concentração de íons H_3O^+, use a constante de autoprotólise da água, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

RESOLVA

Decida se o composto está totalmente dissociado em solução.

Como o bário é um metal alcalino-terroso, o $Ba(OH)_2$ dissocia quase completamente em água para dar íons Ba^{2+} e OH^-.

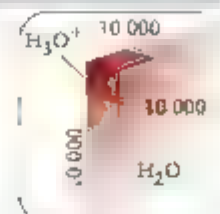
Encontre a razão molar entre o íon hidróxido e o hidróxido de bário.

$$Ba(OH)_2(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad 1\text{ mol } Ba(OH)_2 \simeq 2\text{ mol } OH^-$$

Calcule a concentração de íons hidróxido a partir da concentração de soluto.

$$[OH^-] = 2 \times 0{,}0030\ \text{mol·L}^{-1} = 0{,}0060\ \text{mol·L}^{-1}$$

Rearranje $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ para encontrar a concentração de íons H_3O^+.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}0060} = 1{,}7 \times 10^{-12}$$

Avalie A concentração de íons H_3O^+ é 1,7 pmol·L^{-1} (1 pmol = 10^{-12} mol), que é muito pequena, como esperado, mas não é zero.

Teste 11.3A Estime as molaridades de (a) H_3O^+ e de (b) OH^-, em 25°C, em uma solução $6{,}0 \times 10^{-5}$ M de HI (aq).

[***Resposta:*** (a) 60. μmol·L^{-1}; (b) 0,17 nmol·L^{-1}]

Teste 11.3B Estime as molaridades de (a) H_3O^+ e de (b) OH^-, em 25°C, em uma solução $2{,}2 \times 10^{-3}$ M de NaOH(aq).

Nas soluções em água, as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de K_w.

11.5 Escala de pH

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases é que a concentração de íons H_3O^+ pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções pode ser maior do que 1 mol·L^{-1} e, em outras, menor do que 10^{-14} mol·L^{-1}. Os químicos evitam a dificuldade de lidar com essa faixa extensa de valores indicando a concentração do íon hidrônio em termos do **pH** da solução, isto é, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio:

A escala de pH foi introduzida pelo químico dinamarquês Søren Sørensen, em 1909, em seu trabalho de controle de qualidade da fabricação de cervejas, e é agora usada na ciência, na medicina e na engenharia.

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \qquad (2a)$$

em que (para soluções suficientemente diluídas para serem tratadas como ideais) $a_{H_3O^+} = [H_3O^+]/c°$. Como no Capítulo 10, simplificamos a expressão fazendo $[H_3O^+]$ igual à concentração de H_3O^+ em mols por litro e retirando as unidades. Podemos escrever

$$pH = -\log[H_3O^+] \qquad (2b)^*$$

O valor negativo do logaritmo é usado para permitir que a maior parte dos valores de pH sejam números positivos.

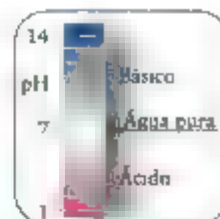
Assim, o pH da água pura, em que a concentração dos íons H_3O^+ é $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, em 25°C, é

$$pH = -\log(1{,}0 \times 10^{-7}) = 7{,}00$$

Ponto para pensar Você espera que o pH da água pura aumente ou diminua com o aumento da temperatura?

Uma nota em boa prática Note que o número de dígitos que segue a vírgula do valor numérico de pH é igual ao número de algarismos significativos da concentração molar correspondente, porque os dígitos que precedem a vírgula correspondem simplesmente à potência 10 dos dados (como em $\log 10^5 = 5$).

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de H_3O^+, menor será o pH.

- O pH de uma solução básica é maior do que 7.
- O pH da água pura é 7.
- O pH de uma solução ácida é menor do que 7.

Note que quando a concentração do ácido aumenta, o pH diminui. Como o pH é um logaritmo comum, na base 10, a mudança de uma unidade de pH significa que a molaridade do íon H_3O^+ mudou por um fator igual a 10. Por exemplo, quando a molaridade do íon H_3O^+ cresce por um fator de 10, de 10^{-5} mol·L^{-1} para 10^{-4} mol·L^{-1}, o pH diminui de 5 para 4. A maior parte das soluções usadas em química estão na faixa de pH entre 0 e 14, mas valores fora dessa faixa são possíveis.

Ponto para pensar: Um pH pode ser negativo? Se sim, o que isso significaria?

EXEMPLO 11.3

Cálculo do pH a partir de uma concentração

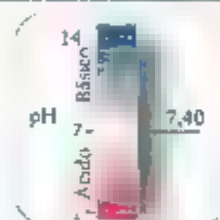
Qual é o pH de (a) o sangue humano, no qual a concentração dos íons H_3O^+ é igual a $4{,}0 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; (b) uma solução 0,020 M de HCl(aq); (c) uma solução 0,040 M de KOH(aq)?

Antecipe A concentração de íons H_3O^+ no sangue é mais baixa do que em água pura, logo devemos esperar pH > 7; em HCl(aq), um ácido, devemos esperar pH < 7, e em KOH(aq), uma base, devemos esperar pH > 7.

PLANEJE O pH é calculado pela Eq. 2b. Para ácidos fortes, a concentração dos íons H_3O^+ é igual à molaridade do ácido. No caso de ácidos, espere pH < 7. Para bases fortes, encontre, primeiro, a concentração dos íons OH^-, depois, converta a concentração para $[H_3O^+]$ usando $[H_3O^+][OH^-] = K_w$, como descrito no Exemplo 11.2.

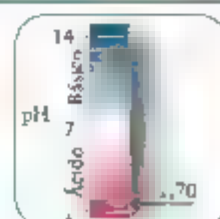
RESOLVA

(a) De pH = $-\log[H_3O^+]$,

$$pH = -\log(4{,}0 \times 10^{-8})$$
$$= 7{,}40$$

(b) Como o HCl é um ácido forte, ele está completamente desprotonado em água.

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0{,}020 \text{ mol·L}^{-1}$$

De pH = $-\log[H_3O^+]$,

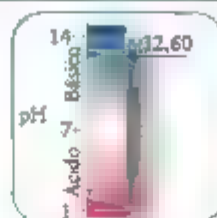
$$pH = -\log 0{,}020$$
$$= 1{,}70$$

(c) Como KOH dá um íon OH^- por fórmula unitária,

$$[OH^-] = [KOH] = 0{,}040 \text{ mol·L}^{-1}$$

Encontre $[H_3O^+]$ a partir de $[H_3O^+][OH^-] = K_w$, na forma $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,040} = 2,5 \times 10^{-13}$$

De $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log (2,5 \times 10^{-13})$$
$$= 12,60$$

Avalie Os valores de pH calculados concordam com o esperado.

Teste 11.4A Calcule o pH de (a) amônia para a limpeza doméstica, em que a concentração de OH^- é cerca de 3×10^{-3} mol·L^{-1}; (b) uma solução $6,0 \times 10^{-5}$ M de $HClO_4$(aq).

[***Resposta:*** (a) 11,5; (b) 4,22]

Teste 11.4B Calcule o pH de uma solução 0,077 M de NaOH(aq).

Podemos estimar rapidamente o pH de uma solução em água usando um *papel indicador universal*, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um *medidor de pH* (Fig. 11.11). Este instrumento é um voltímetro ligado a dois eletrodos que mergulham na solução. A diferença de potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado na Seção 13.10). Logo, quando a escala do medidor está calibrada, o pH pode ser lido diretamente.

Para converter o pH em concentração de íons H_3O^+, invertemos o sinal do pH e tomamos o antilogaritmo.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol·L}^{-1} \qquad (3)$$

EXEMPLO 11.4

Cálculo da concentração de íons hidrônio a partir do pH

Qual é a concentração de íons hidrônio em uma solução cujo pH é 4,83?

Antecipe Como o pH é inferior a 7, o pH da água pura, a solução deve ser ácida e devemos esperar que a concentração de íons H_3O^+ seja superior a 10^{-7} mol·L^{-1}.

PLANEJE Para calcular o valor preciso da Eq. 3, inverta o sinal do pH e tome o antilogaritmo.

RESOLVA

De $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ mol·L^{-1},

$[H_3O^+] = 10^{-4,83}$ mol·L^{-1} $= 1,5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}

Continua →

(a)

(b)

FIGURA 11.11 Um medidor de pH é um voltímetro que mede o pH eletroquimicamente. As duas amostras são (a) suco de laranja e (b) suco de limão. Observe que o último tem pH menor e, portanto, uma concentração maior de íons hidrônio.

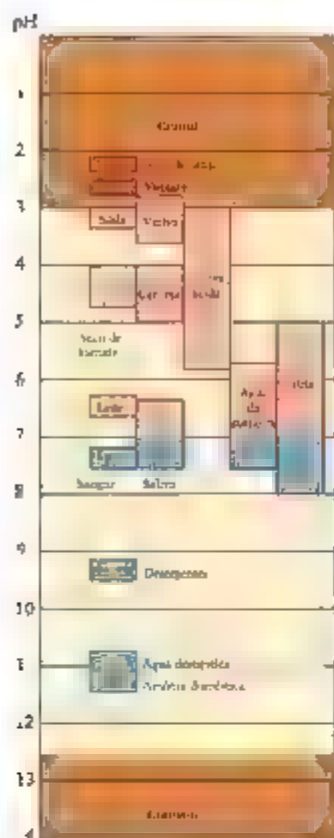



FIGURA 11.12 Valores típicos de pH de soluções comuns em água. As regiões em marrom indicam o pH de líquidos considerados corrosivos.

Avalie Como esperado, a concentração é superior ao da água pura, por um fator de mais de 100.

Teste 11.5A O pH dos fluidos estomacais é cerca de 1,7. Qual é a concentração dos íons H_3O^+ no estômago?

[*Resposta:* 2×10^{-2} mol·L^{-1}]

Teste 11.5B O pH dos fluidos pancreáticos, que ajudam na digestão da comida depois que ela deixou o estômago, é cerca de 8,2. Qual é a concentração aproximada dos íons H_3O^+ nos fluidos pancreáticos?

A Figura 11.12 mostra os resultados de medidas de pH para uma seleção de líquidos e bebidas. O suco fresco de limão tem, como vimos, pH 2,5, que corresponde à concentração de íons H_3O^+ igual a 3 mmol·L^{-1} (com 1 mmol = 10^{-3} mol). A chuva natural (não poluída), cuja acidez é decorrente principalmente do dióxido de carbono dissolvido, tem pH em torno de 5,7. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) define o rejeito como "corrosivo" se o pH for menor do que 3,0 (muito ácido) ou maior do que 12,5 (muito básico). O suco de limão, cujo pH é cerca de 2,5, seria considerado corrosivo. O mesmo aconteceria com soluções 1 M de NaOH(aq), em que o pH é 14.

A escala de pH é usada para indicar a molaridade dos íons H_3O^+: pH = $-\log [H_3O^+]$. Um pH > 7 indica que a solução é básica, e um pH < 7 indica que ela é ácida. Uma solução neutra tem pH = 7.

11.6 O pOH de soluções

Muitas expressões quantitativas que envolvem ácidos e bases são extremamente simplificadas e mais facilmente lembradas quando usamos logaritmos. A quantidade **pX** é uma generalização de pH:

$$\text{pX} = -\log X \tag{4}$$

Por exemplo, pOH é definido como

$$\text{pOH} = -\log a_{OH^-} \tag{5a}$$

que, pela mesma razão do pH, é simplificada como

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] \tag{5b*}$$

O pOH é conveniente para expressar as concentrações dos íons OH^- em solução. Por exemplo, na água pura, em que a concentração dos íons OH^- é $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, o pOH é 7,00. Do mesmo modo, entendemos, por pK_w, que

$$pK_w = -\log K_w = -\log(1{,}0 \times 10^{-14}) = 14{,}00 \text{ em } 25°\text{C}$$

Os valores de pH e pOH estão relacionados. Para encontrar a relação, começamos com a expressão da constante de autoprotólise da água, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$. Então, tomamos o logaritmo de ambos os lados e

$$\log [H_3O^+][OH^-] = \log K_w$$

usamos $\log ab = \log a + \log b$, para obter:

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log K_w$$

Multiplicando os dois lados da equação por (−1), temos

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -\log K_w$$

que é o mesmo que

$$pH + pOH = pK_w \quad (6a)^*$$

Como $pK_w = 14{,}00$, em 25°C, nesta temperatura

$$pH + pOH = 14{,}00 \quad (6b)$$

A Equação 6 mostra que o pH e o pOH de uma solução têm valores complementares: se um aumenta, o outro diminui, para que a soma permaneça constante (Figura 11.13).

O pH e o pOH de uma solução estão relacionados pela expressão $pH + pOH = pK_w$.

FIGURA 11.13 Os números no topo do retângulo são valores de pH de várias soluções, e os da parte de baixo são os valores de pOH das mesmas soluções. Note que a soma dos valores de pH e pOH é sempre 14. A maior parte dos valores de pH fica no intervalo de 1 a 14, mas os valores de pH e pOH podem ficar fora desse intervalo e até mesmo ser negativos.

ÁCIDOS E BASES FRACOS

Soluções de ácidos diferentes com a mesma concentração podem não ter o mesmo pH. Por exemplo, o pH de uma solução 0,10 M de $CH_3COOH(aq)$ é próximo de 3. Já o pH de uma solução 0,10 M de HCl(aq) é próximo de 1. Conclui-se que a concentração de H_3O^+ na solução 0,10 M de $CH_3COOH(aq)$ é *menor* do que na solução 0,10 M de HCl(aq). Do mesmo modo, a concentração de OH^- é menor em uma solução 0,10 M de $NH_3(aq)$ do que em uma solução 0,10 M de NaOH(aq). A explicação é que, em água, CH_3COOH não está completamente desprotonado e NH_3 não está completamente protonado. Em outras palavras, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A desprotonação incompleta de CH_3COOH explica por que soluções de HCl e CH_3COOH com a mesma concentração reagem com metais em velocidades diferentes (Fig. 11.14).

A maior parte dos ácidos e bases que existem na natureza são fracos. Por exemplo, a acidez natural das águas dos rios é geralmente decorrente da presença do ácido carbônico (H_2CO_3, vindo do CO_2 dissolvido), íons hidrogenofosfato, HPO_4^{2-}, e di-hidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$ (da degradação dos fertilizantes), ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação dos tecidos de plantas. De modo semelhante, a maior parte das bases de ocorrência natural são fracas. Elas vêm, com frequência, da decomposição, na ausência de ar, de compostos que contêm nitrogênio. Por exemplo, o odor de peixe morto é devido a aminas, que são bases fracas.

O suco de limão, que contém ácido cítrico, é frequentemente adicionado a pratos à base de peixe, para eliminar o cheiro de algumas de suas aminas.

Nesta parte do capítulo, desenvolveremos uma medida quantitativa das forças dos ácidos e bases fracos. Depois, usaremos essa informação para ver como a força dos ácidos se relaciona com a estrutura molecular.

11.7 Constantes de acidez e de basicidade

Quando pensamos na composição molecular de uma solução de um ácido fraco em água, imaginamos uma solução que contém

- moléculas ou íons ácidos,
- pequenas concentrações de íons H_3O^+ e da base conjugada do ácido formados por transferência de prótons para as moléculas de água, e

FIGURA 11.14 Massas iguais do metal magnésio foram adicionadas a soluções de HCl, um ácido forte (à esquerda), e de CH_3COOH, um ácido fraco (à direita). Embora os ácidos tenham a mesma concentração, a velocidade da evolução de hidrogênio, que depende da concentração dos íons hidrônio, é muito maior no ácido forte.

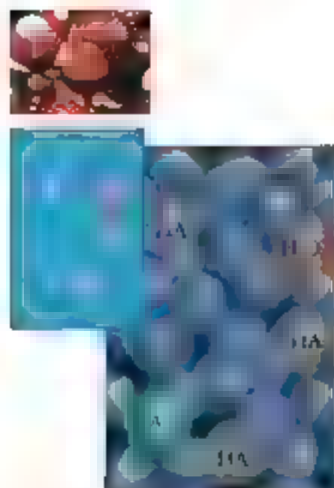



FIGURA 11.15 Em uma solução de ácido fraco, somente alguns átomos de hidrogênio ácido estão presentes como íons hidrônio (as esferas vermelhas), e a solução contém uma alta proporção de moléculas de ácido originais (HA, esferas cinzas). As esferas verdes representam a base conjugada do ácido e as esferas azuis, as moléculas de água. O destaque mostra somente as espécies de soluto.

- uma concentração extremamente pequena de íons OH^-, que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Todas essas espécies estão em um equilíbrio dinâmico incessante. Do mesmo modo, no caso de uma solução de base fraca, imaginamos

- as moléculas ou íons básicos,
- pequenas concentrações de íons OH^- e do ácido conjugado da base, formados por transferência de prótons das moléculas de água, e
- uma concentração extremamente pequena de íons H_3O^+, que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Como os ácidos e bases conjugados estão em equilíbrio em solução, podemos expressar a força de um ácido ou de uma base em termos da constante de equilíbrio da transferência de prótons entre o soluto e o solvente. Por exemplo, para o ácido acético em água,

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad (6)$$

a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{H_3O^+}a_{CH_3CO_2^-}}{a_{CH_3COOH}a_{H_2O}} \qquad (7)$$

Como as soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de H_2O pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de acidez**, K_a. Se fizermos a aproximação de substituir as atividades das espécies de soluto pelos valores numéricos das concentrações molares, podemos expressar a constante de acidez do ácido acético como

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

K_a é também amplamente conhecido como constante de ionização ou constante de dissociação do ácido.

O valor experimental de K_a, para o ácido acético, em 25°C, é $1,8 \times 10^{-5}$. Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de CH_3COOH doa seus prótons quando dissolvida em água. Dependendo da concentração, cerca de 99 em cada 100 moléculas de CH_3COOH permanecem intactas em 1 M de $CH_3COOH(aq)$. Esse valor é típico dos ácidos fracos em água (Fig. 11.15). Em geral, a constante de acidez de um ácido HA é

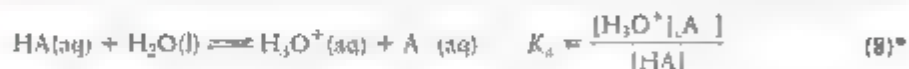
$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (8)^*$$

A Tabela 11.1 lista as constantes de acidez de alguns outros ácidos fracos em água.

TABELA 11.1 Constantes de acidez em 25°C*

Ácido	K_a	pK_a	Ácido	K_a	pK_a
ácido tricloro-acético, CCl_3COOH	$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	ácido fórmico, $HCOOH$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benzenossulfônico, $C_6H_5SO_3H$	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70	ácido benzoico, C_6H_5COOH	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido iódico, HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$	0,77	ácido acético, CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	ácido carbônico, H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido cloroso, $HClO_2$	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	ácido hipocloroso, $HClO$	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	ácido hipobromoso, $HBrO$	$2,0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido cloro-acético, $CH_2ClCOOH$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85	ácido bórico, $B(OH)_3$†	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,08	ácido cianídrico, HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
ácido nitroso, HNO_2	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37	fenol, C_6H_5OH	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido fluorídrico, HF	$3,5 \times 10^{-4}$	3,45	ácido hipoiodoso, HIO	$2,3 \times 10^{-11}$	10,64

*Os valores de K_a listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_a com mais algarismos significativos do que os mostrados, de forma a minimizar os erros de arredondamento. Os valores dos ácidos polipróticos — que podem doar mais de um próton — referem-se à primeira desprotonação.

†O equilíbrio de transferência de prótons é $B(OH)_3 + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$.

Podemos também escrever uma constante de equilíbrio para o equilíbrio de transferência de prótons de uma base em água. No caso da amônia em água, por exemplo,

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (C)$$

A constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{NH_4^+}a_{OH^-}}{a_{NH_3}a_{H_2O}}$$

Em soluções diluídas, a água é quase pura e sua atividade pode ser considerada como igual a 1. Com essa aproximação, obtemos a **constante de basicidade**, K_b. Se, por aproximação, substituirmos as atividades das espécies do soluto pelos valores numéricos das concentrações molares, podemos expressar a constante de basicidade da amônia como

K_b é também conhecido como constante de ionização da base.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Para a amônia em água, em 25°C, o valor experimental de K_b é $1{,}8 \times 10^{-5}$. Esse valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de NH_3 está presente como NH_4^+. Cálculos de equilíbrio mostram que somente 1 em cada 100 moléculas está protonada em uma solução típica (Fig. 11.16). Em geral, a constante de basicidade de uma base B em água é

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \qquad (9)^*$$

Animação 11.16

FIGURA 11.16 Em uma solução de uma base fraca, somente uma pequena proporção de moléculas da base (B, representadas aqui pelas esferas cinzas) aceitam prótons das moléculas de água (as esferas azuis) para formar íons HB^+ (as esferas vermelhas) e íons OH^- (as esferas verdes). O detalhe mostra somente as espécies de soluto.

O valor de K_b nos diz o quanto a reação avançou para a direita. Quanto menor for o valor de K_b, menor é a capacidade da base de aceitar um próton. A Tabela 11.2 lista as constantes de basicidade de algumas bases fracas em água.

As constantes de acidez e de basicidade são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos. Por definição,

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b \qquad (10)^*$$

Ao pensar sobre a força dos ácidos e bases devemos lembrar que:

- Quanto mais fraco for o ácido, menor é o valor de K_a e *maior* é o valor de pKa.

Por exemplo, o pK_a do ácido tricloro-acético é 0,5, enquanto o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, é próximo de 5. O mesmo se aplica às bases:

- Quando mais fraca for a base, menor é o valor de K_b e maior é o valor de pK_b.

Os valores de pKa e pKb estão incluídos nas Tabelas 11.1 e 11.2.

A capacidade de doação de prótons de um ácido é medida por sua constante de acidez. A capacidade de aceitação de prótons de uma base é medida por sua constante de basicidade. Quanto maior for a constante, maior a respectiva capacidade. Quanto maior for o valor de pK, mais fraco será o ácido ou a base.

TABELA 11.2 Constantes de basicidade em 25°C*

Base	K_b	pK_b	Base	K_b	pK_b
ureia, $CO(NH_2)_2$	$1{,}3 \times 10^{-14}$	13,90	amônia, NH_3	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,75
anilina, $C_6H_5NH_2$	$4{,}3 \times 10^{-10}$	9,37	trimetilamina, $(CH_3)_3N$	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19
piridina, C_5H_5N	$1{,}8 \times 10^{-9}$	8,75	metilamina, CH_3NH_2	$3{,}6 \times 10^{-4}$	3,44
hidroxilamina, NH_2OH	$1{,}1 \times 10^{-8}$	7,97	dimetilamina, $(CH_3)_2NH$	$5{,}4 \times 10^{-4}$	3,27
nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$	$1{,}0 \times 10^{-6}$	5,98	etilamina, $C_2H_5NH_2$	$6{,}5 \times 10^{-4}$	3,19
morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$	$1{,}6 \times 10^{-6}$	5,79	trietilamina, $(C_2H_5)_3N$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	2,99
hidrazina, NH_2NH_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$	5,77			

*Os valores de K_b listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_b com mais algarismos significativos do que os aqui mostrados, de modo a evitar erros de arredondamento.

11.8 A gangorra da conjugação

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte, porque está totalmente desprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl^-, deve ser uma aceitadora de prótons extremamente fraca (mais fraca do que a água, na verdade). Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato, $CH_3CO_2^-$, deve ser um aceitador de prótons relativamente bom, porque ele forma facilmente moléculas de CH_3COOH em água. Note igualmente que, como a metilamina, CH_3NH_2, é uma base mais forte do que a amônia (veja a Tabela 11.2), o ácido conjugado da metilamina – o íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$ – deve ser um doador de prótons mais fraco (em consequência, um ácido mais fraco) do que NH_4^+. Em geral,

- quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada, e
- quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Para expressar as forças relativas de um ácido e sua base conjugada (um "par ácido-base conjugados"), examinaremos o caso especial do equilíbrio de transferência de prótons da amônia, a reação C, para a qual a constante de basicidade já foi dada ($K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$). O equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia, NH_4^+, em água é:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

A multiplicação das duas constantes de equilíbrio, K_a para NH_4^+ e K_b para NH_3, dá

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \times \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+][OH^-]$$

Do lado direito, reconhecemos K_w e podemos escrever

$$K_a \times K_b = K_w \qquad \textbf{(11a)*}$$

Podemos expressar a Eq. 11a de outra maneira, tomando os logaritmos de ambos os lados da equação:

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

A multiplicação de todos os termos da equação por -1 dá

$$pK_a + pK_b = pK_w \qquad \textbf{(11b)*}$$

Essa expressão se aplica a qualquer par ácido-base conjugado, com K_a sendo a constante de acidez do ácido e K_b, a constante de basicidade de sua base conjugada.

Teste 11.6A Escreva a fórmula química do ácido conjugado da base piridina, C_5H_5N, e calcule seu pK_a.

[*Resposta:* $C_5H_5NH^+$, 5,25]

Teste 11.6B Escreva a fórmula química da base conjugada do ácido HIO_3 e calcule seu pK_b.

FIGURA 11.17 Como mostrado aqui para cinco pares ácido-base conjugados, a soma do pK_a de um ácido (rosa) e do pK_b de sua base conjugada (azul) é constante, e igual a pK_w, que é 14,00, em 25°C.

A Eq. 11, em qualquer de suas formas, confirma a relação de "gangorra" entre as forças dos ácidos e as de suas bases conjugadas. Se um ácido tem K_a alto, a base conjugada deve ter K_b baixo. Do mesmo modo, se uma base tem K_b alto, então seu ácido conjugado tem K_a baixo. A Eq. 11b nos diz que se o pK_a de um ácido é alto, então, o pK_b de sua base conjugada é baixo e vice-versa. Essa relação recíproca está resumida na Fig. 11.17 e na Tabela 11.3. Por exemplo, como o pK_b da amônia em água é 4,75, o pK_a de NH_4^+ é

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14,00 - 4,75 = 9,25$$

Esse valor mostra que NH_4^+ é um ácido mais fraco do que o ácido bórico ($pK_a = 9,14$), porém, mais forte do que o ácido cianídrico (HCN, $pK_a = 9,31$). Consequentemente, como veremos na Seção 11.13, as soluções de sais de amônio, como NH_4Cl, são ácidas.

Embora a transferência de próton em uma solução de um ácido muito forte seja um equilíbrio, a capacidade de doar prótons do ácido, HA, é tão mais forte do que a de H_3O^+, que a transferência de prótons para a água é praticamente total. Como resultado, a solução

TABELA 11.3 Pares ácido-base conjugados na ordem da força

pK_a	Nome do ácido	Fórmula do ácido	Fórmula da base	Nome da base	pK_b
	Ácido forte			*Base muito fraca*	
	ácido iodrídrico	HI	I^-	íon iodeto	
	ácido perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	íon perclorato	
	ácido bromídrico	HBr	Br^-	íon brometo	
	ácido clorídrico	HCl	Cl^-	íon cloreto	
	ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	íon hidrogenossulfato	
	ácido clórico	$HClO_3$	ClO_3^-	íon clorato	
	ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	íon nitrato	
	íon hidrônio	H_3O^+	H_2O	*água*	
1,92	íon hidrogenossulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	íon sulfato	12,08
3,37	ácido nitroso	HNO_2	NO_2^-	íon nitrito	10,63
3,45	ácido fluorídrico	HF	F^-	íon fluoreto	10,55
4,75	ácido acético	CH_3COOH	$CH3CO_2^-$	íon acetato	9,25
6,37	ácido carbônico	H_2CO_3	HCO_3^-	íon hidrogenocarbonato	7,63
6,89	ácido sulfídrico	H_2S	HS^-	íon hidrogenossulfeto	7,11
9,25	íon amônio	NH_4^+	NH_3	amônia	4,75
9,31	ácido cianídrico	HCN	CN^-	íon cianeto	4,69
10,25	íon hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	íon carbonato	3,75
	íon metilamônio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	metilamina	3,44
	água	H_2O	OH^-	*íon hidróxido*	
	amônia	NH_3	NH_2^-	íon amida	
	hidrogênio	H_2	H^-	íon hidreto	
	metano	CH_4	CH_3^-	íon metila	
	íon hidróxido	OH^-	O^{2-}	íon óxido	
	Ácido muito fraco			*Base forte*	

contêm somente íons H_3O^+ e íons A^-. Quase não existem moléculas de HA na solução. Em outras palavras, a única espécie ácida presente em uma solução de um ácido forte em água, além das moléculas de H_2O, é o íon H_3O^+. Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido H_3O^+, dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido H_3O^+ em água.

O ácido sulfúrico é um caso especial porque a perda de seu primeiro hidrogênio ácido deixa um ácido fraco, o íon HSO_4^-.

EXEMPLO 11.5

Decidir qual de duas espécies é o ácido ou base mais forte

Decida que composto dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte em água: (a) ácido: HF ou HIO_3; (b) base: NO_2^- ou CN^-.

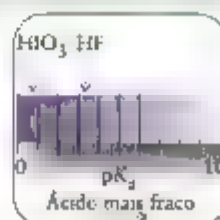
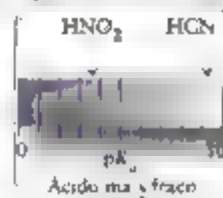
PLANEJE Quanto menor for a constante K_a de um ácido fraco, mais forte é o ácido e mais fraca é sua base conjugada. Da mesma forma, quanto mais alta for a constante K_b de uma base fraca, mais forte é a base e mais fraco é seu ácido conjugado.

RESOLVA

Compare os valores relevantes de K_a e K_b (ou pK_a e pK_b) nas Tabelas 11.1 e 11.2.

(a) Como K_a (HIO_3) > K_a (HF), ou $pK_a(HIO_3) < pK_a(HF)$, segue-se que HIO_3 é um ácido mais forte do que HF.

Continua →

EXEMPLO 11.3 Continuação

(b) Como $K_a(HNO_2) > K_a(HCN)$ ou $pK_a(HNO_2) < pK_a(HCN)$ e como o ácido mais forte tem a base conjugada mais fraca, segue-se que NO_2^- é uma base mais fraca do que CN^-. Logo, CN^- é a base mais forte.

Teste 11.7A Use as Tabelas 11.1 e 11.2 para decidir que espécie de cada um dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte: (a) ácido: HF ou HIO; (b) base: $C_6H_5CO_2^-$ ou $CH_2ClCO_2^-$; (c) base: $C_6H_5NH_2$ ou $(CH_3)_3N$; (d) ácido: $C_6H_5NH_3^+$ ou $(CH_3)_3NH^+$.

[*Resposta:* Ácidos mais fortes: (a) HF; (d) $C_6H_5NH_3^+$. Bases mais fortes: (b) $C_6H_5CO_2^-$; (c) $(CH_3)_3N$.]

Teste 11.7B Use as Tabelas 11.1 e 11.2 para decidir que espécie de cada um dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte: (a) base: C_5H_5N ou NH_2NH_2; (b) ácido: $C_5H_5NH^+$ ou $NH_2NH_3^+$; (c) ácido: HIO_3 ou $HClO_2$; (d) base: ClO_2^- ou HSO_3^-.

Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada. Quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

11.9 Estrutura molecular e acidez

Esta é uma boa oportunidade para você desenvolver uma teoria.

Os químicos comumente interpretam as tendências das propriedades dos compostos em termos da estrutura de suas moléculas. Entretanto, as forças relativas dos ácidos e bases são difíceis de prever por duas razões. Primeiro, K_a e K_b são constantes de equilíbrio e, portanto, estão relacionadas à energia livre de Gibbs da reação de transferência de prótons. Seus valores, consequentemente, dependem de considerações de entropia e de energia. Segundo, o solvente desempenha um papel importante nas reações de transferência de prótons, logo, não podemos esperar relacionar a acidez somente a suas estruturas moleculares. Entretanto, embora valores absolutos sejam difíceis de predizer, podemos procurar tendências em séries de compostos com estruturas semelhantes e no mesmo solvente (normalmente água). Como a acidez em água depende da quebra da ligação H—A e da formação de uma ligação $H—OH_2^+$, podemos suspeitar que um fator determinante da acidez é a facilidade com que essas ligações são quebradas e formadas.

Ponto para pensar: Você acha que a entropia do sistema aumenta ou diminui quando uma molécula de ácido perde o próton na água?

Vejamos, primeiro, os ácidos binários, ácidos formados por hidrogênio e outro elemento, como HCl e H_2S e, em geral, HA. Como a entalpia do processo não depende do caminho, podemos quebrar a variação de entalpia para a transferência de um próton de HA para H_2O em solução na seguinte sequência hipotética (Fig. 11.18).

Etapa	Reação	Variação de entalpia
remoção de HA da solução:	$HA(aq) \longrightarrow HA(g)$	$-\Delta H_{solv}(HA)$
dissociação de HA:	$HA(g) \longrightarrow H(g) + A(g)$	$\Delta H_B(H—A)$
ionização de H:	$H(g) \longrightarrow H^+(g) + e^-(g)$	$I(H)$
ligação do elétron a A:	$A(g) + e^-(g) \longrightarrow A^-(g)$	$-E_a(A)$
hidratação de H^+:	$H^+(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq)$	$\Delta H_{hid}(H^+)$
hidratação de A^-:	$A^-(g) \longrightarrow A^-(aq)$	$\Delta H_{hid}(A^-)$

FIGURA 11.18 Ciclo termodinâmico para a análise das contribuições para a acidez.

A variação de entalpia para o processo total $HA(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + A^-(aq)$ é, portanto,

$$\Delta H = -\Delta H_{solv}(HA) + \Delta H_B(H—A) + I(H) - E_a(A) + \Delta H_{hid}(H^+) + \Delta H_{hid}(A^-)$$

TABELA 11.4 Contribuições para a entalpia da transferência de prótons de ácidos binários. Todos os valores estão em kJ·mol⁻¹*

Ácido	ΔH_{sol}(HA)	ΔH_B(H—A)		E_a(A)		ΔH_{hid}(A⁻)	ΔH
HF	49	565	[illegible]	328	[illegible]	−510	−15
HCl	?−35	431	1312	349	−1103	−367	−41
HBr	?−35	366	1312	325	−1103	−336	−51
HI	?−35	299	1312	295	−1103	−291	−43
H_2O	−41	492	1312	178	−1103	−520	+44
NH_3	34	453	[illegible]	[illegible]	[illegible]	−500	+125

*Os valores em cinza são as contribuições que são constantes para todos os ácidos. As cores estão explicadas no texto. Os valores precedidos por ? são estimativas. As afinidades eletrônicas são as dos íons negativos.

A Tabela 11.4 lista valores para alguns ácidos binários, inclusive H_2O, o valor da sua remoção da solução, $-\Delta H_{sol}$, que corresponde à vaporização, e o valor resultante de ΔH para a transferência de prótons para as moléculas de água. Observe que, aqui, NH_3 foi tratado como um ácido que pode perder H^+ e formar NH_2^-. Nossa tarefa é tentar identificar as contribuições que explicam as tendências na acidez. Temos de ter em mente que deveríamos estar considerando as energias livres de Gibbs, mas o papel da entropia é difícil de estimar. Qualquer discrepância entre o que vamos identificar e o que podemos observar deve ser atribuída à desconsideração da entropia. Por isso, tomamos cautelosamente o ponto de vista de que quando a entalpia da transferência de próton (o valor de ΔH da tabela) torna-se mais negativa (a transferência de próton fica mais exotérmica), a acidez de HA aumenta.

Vejamos as tendências em um período (a primeira e as duas últimas linhas da Tabela 11.4, que se referem a N, O e F do Período 2). Sabemos que a acidez aumenta na ordem $NH_3 < H_2O < HF$, e vemos que ΔH segue a mesma tendência:

	NH_3	H_2O	HF
ΔH (kJ·mol⁻¹)	+125	+44	−15

A contribuição dominante para a acidez relativa dos ácidos em um período parece ser a tendência das afinidades eletrônicas no período (veja os números em azul na tabela). Um modo de interpretar o papel da afinidade eletrônica é lembrar de seu papel na definição da eletronegatividade (Seção 2.12) e na polaridade da ligação. Quanto mais forte for a ligação hidrogênio que HA forma com o átomo de O da molécula de H_2O, mais provavelmente o próton será transferido. Sabemos que quanto mais polar for a ligação H—A, maior será a carga positiva parcial sobre o átomo de H e, portanto, mais forte será a ligação hidrogênio H_2O···H—A e mais facilmente HA perde seu próton. Como a polaridade da ligação H—A cresce com a eletronegatividade de A, podemos prever que *quanto maior for a eletronegatividade de A, mais forte será o ácido HA*. Por exemplo, a diferença de eletronegatividade é 0,8 na ligação N—H e 1,8 em F—H (veja a Fig. 2.12). Portanto, a ligação H—F é acentuadamente mais polar do que a ligação N—H. Esse fato é coerente com a observação de que HF é um ácido em água, o que não acontece com NH_3.

Vejamos, agora, a acidez relativa dos ácidos binários do mesmo grupo. Sabemos que no Grupo VII/17 a acidez está na ordem HF < HCl < HBr < HI. Os valores de ΔH quase seguem esta tendência.

	HF	HCl	HBr	HI
ΔH (kJ·mol⁻¹)	−15	−41	−51	−43

A entalpia da transferência de próton de HI para a água não está coerente com o observado experimentalmente: deve ser consequência da entropia. A contribuição dominante para a acidez relativa dos ácidos em um grupo parece ser a tendência das entalpias de ligação (veja os números em vermelho na tabela). As entalpias de hidratação de A^- mudam muito, mas sempre em oposição à tendência da acidez (a hidratação fica menos exotérmica quando descemos no grupo), logo a tendência das entalpias de ligação devem dominar esse efeito também.

A acidez dos ácidos binários em um período se correlaciona com as afinidades eletrônicas, a acidez descendo um grupo se correlaciona com a energia da ligação.

11.10 Acidez dos oxoácidos e ácidos carboxílicos

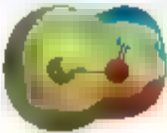
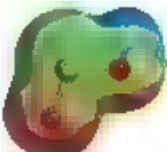
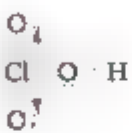
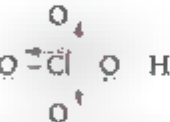
Podemos aprender mais com os oxoácidos sobre o efeito da estrutura sobre a acidez. Esses ácidos formam famílias estruturalmente relacionadas, o que nos permite examinar o efeito de átomos centrais diferentes com o mesmo número de átomos de O (como em HClO e HBrO). Podemos, também, estudar a influência de números diferentes de átomos de O ligados ao mesmo átomo central (como em $HClO_3$ e $HClO_4$). No caso dos ácidos binários, examinamos as contribuições para a entalpia de transferência de prótons, mas existem poucos dados sobre as afinidades de espécies poliatômicas e, por isso, desenvolveremos as correlações com as polaridades das ligações encontradas na Seção 11.9.

1 Ácido fosforoso, H_3PO_3

A alta polaridade da ligação O—H é uma das razões pelas quais o próton de um grupo —OH em uma molécula de oxoácido é ácido. Por exemplo, o ácido fosforoso, H_3PO_3, tem a estrutura $(HO)_2PHO$ (1). Ele pode doar os prótons dos dois grupos —OH, mas não o hidrogênio que está ligado diretamente ao átomo de fósforo. A diferença de comportamento pode ser atribuída à eletronegatividade muito mais baixa do fósforo comparada à do oxigênio. Em quase todos os oxoácidos inorgânicos comuns, entretanto, todos os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de oxigênio.

Vamos examinar uma família de oxoácidos na qual o número de átomos de O é constante, como nos ácidos hipo-halogenosos HClO, HBrO e HIO. Observando a Tabela 11.5, vemos que *quanto maior é a eletronegatividade do halogênio, mais forte é o oxoácido.* Uma explicação parcial dessa tendência é que os elétrons são ligeiramente deslocados da ligação O—H quando a eletronegatividade do halogênio aumenta. À medida que esses elétrons de ligação movem-se na direção do átomo central, a ligação O—H fica mais polar, e a molécula torna-se um ácido mais forte. Um halogênio que tem alta eletronegatividade também enfraquece a base conjugada, porque torna os elétrons da molécula menos acessíveis ao ataque de um próton.

Vamos, agora, examinar uma família de oxoácidos em que o número de átomos de oxigênio varia, como nos oxoácidos de cloro, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$ e $HClO_4$, ou nos oxoácidos de enxofre, H_2SO_3 e H_2SO_4. Se observarmos a Tabela 11.6, veremos que *quanto maior é o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central, mais forte é o ácido.* Como o número de oxidação do átomo central aumenta quando o número de átomos de O

TABELA 11.5 Correlação entre acidez e eletronegatividade

Ácido, HXO	Estrutura*	Eletronegatividade do átomo de X	pKa
ácido hipocloroso, HClO	:Cl—O—H	3,2	7,53
ácido hipobromoso, HBrO	:Br—O—H	3,0	8,69
ácido hipoiodoso, HIO	:I—O—H	2,7	10,64

*As setas vermelhas indicam a direção do deslocamento da densidade dos elétrons afastando-se da ligação O–H.

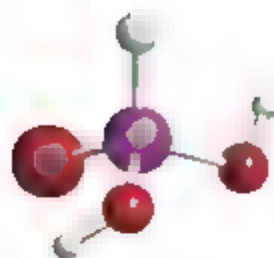



TABELA 11.6 Correlação entre acidez e número de oxidação

Ácido	Estrutura*	Número de oxidação do átomo de Cl	pKa
ácido hipocloroso, HClO	Cl—O—H	+1	7,53
ácido cloroso, $HClO_2$	O←Cl—O—H	+3	2,00
ácido clórico, $HClO_3$	O←Cl(→O)—O—H	+5	forte
ácido perclórico, $HClO_4$	O=Cl(=O)(=O)—O—H	+7	forte

*As setas em vermelho indicam a direção do deslocamento da densidade de elétrons a partir da ligação O–H. As estruturas de Lewis mostradas são as que têm as cargas formais mais favoráveis, porém é pouco provável que as ordens de ligação sejam tão elevadas como estas estruturas sugerem.

aumenta, podemos também concluir que *quanto maior é o número de oxidação do átomo central, mais* forte é o ácido.

O efeito do número de átomos de O na força dos ácidos orgânicos é semelhante. Vimos (Seção D), por exemplo, que os alcoóis são compostos orgânicos nos quais um grupo —OH está ligado a um átomo de carbono, como no etanol (2). Os ácidos carboxílicos, por outro lado, têm dois átomos de O ligados ao mesmo átomo de carbono: um é um átomo de O terminal em ligação dupla e o outro é o átomo de O de um grupo —OH, como no ácido acético (3). Embora os ácidos carboxílicos sejam ácidos fracos, eles são ácidos muito mais fortes do que os álcoois, em parte como resultado do poder de retirar elétrons do segundo átomo de O. Na verdade, os álcoois têm um poder de doação de prótons tão pequeno que normalmente eles não são considerados oxoácidos.

2 Etanol, CH_3CH_2OH

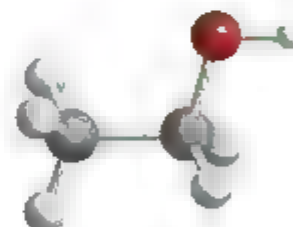
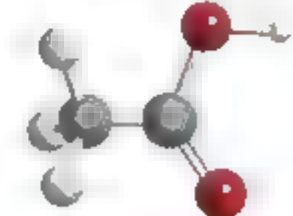
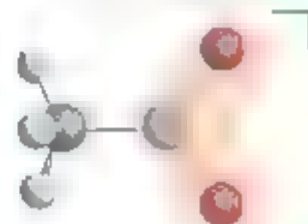
A força de um ácido carboxílico também aumenta em relação à de um álcool pela deslocalização da base conjugada. O segundo átomo de oxigênio do grupo carboxila, –COOH, fornece um átomo eletronegativo adicional pelo qual a carga negativa da base conjugada pode se espalhar. Essa deslocalização do elétron estabiliza o ânion carboxilato, $-CO_2^-$ (4). Além disso, como a carga está espalhada por vários átomos, ela é menos efetiva em atrair um próton. Um íon carboxilato, é, portanto, uma base muito mais fraca do que a base conjugada de um álcool (por exemplo, o íon etóxido, $CH_3CH_2O^-$).

3 Ácido acético, CH_3COOH

Uma nota em boa prática: A fórmula de um ácido carboxílico é escrita como RCOOH porque os dois átomos de O são diferentes (um deles participa de um grupo OH); a fórmula de um íon carboxilato, porém, é escrita como RCO_2^- porque os dois átomos de O são equivalentes.

4 Íon acetato, $CH_3CO_2^-$

A força dos ácidos carboxílicos também varia de acordo com a capacidade total de atrair elétrons dos átomos ligados ao grupo carboxila. Como o hidrogênio é me-

nos eletronegativo do que o cloro (2,2 e 3,2, respectivamente), o grupo —CH_3 ligado a —COOH no ácido acético atrai menos os elétrons do que o grupo —CCl_3 do ácido tricloro-acético. Portanto, espera-se que CCl_3COOH seja um ácido mais forte do que CH_3COOH. Em concordância com essa previsão, o p*K*a do ácido acético é 4,75, e o do ácido tricloro-acético é 0,52.

EXEMPLO 11.6

Decidir qual dentre dois ácidos é o mais forte

Prediga, a partir de suas estruturas, que ácido nos seguintes pares é o mais forte: (a) H_2S e H_2Se; (b) H_2SO_4 e H_2SO_3; (c) H_2SO_4 e H_3PO_4.

PLANEJE Veja o resumo da Tabela 11.7.

RESOLVA

(a) O enxofre e o selênio estão no mesmo grupo e espera-se que a ligação H—Se seja mais fraca do que a ligação H—S.

Então, espera-se que H_2Se seja o ácido mais forte.

(b) H_2SO_4 tem um número maior de átomos de O ligados ao átomo de S e o número de oxidação do enxofre é +6, enquanto, em H_2SO_3, o enxofre tem número de oxidação +4.

TABELA 11.7 Correlação entre estrutura molecular e acidez*

Tipo de ácido	Tendência
Binário	Quanto mais polar é a ligação H—A, mais forte é o ácido. *Este efeito é dominante para ácidos do mesmo período.*
	Quanto mais fraca é a ligação H—A, mais forte é o ácido. *Este efeito é dominante para ácidos do mesmo grupo.*
Oxoácido	Quanto maior é o número de átomos de O ligados ao átomo central (maior é o número de oxidação do átomo central), mais forte é o ácido.
	Para o mesmo número de átomos de O ligados ao átomo central, quanto maior é a eletronegatividade do átomo central, mais forte é o ácido.
Carboxílico	Quanto maior é a eletronegatividade dos grupos ligados ao grupo carboxila, mais forte é o ácido.

*Em cada diagrama, as setas verticais em cor laranja indicam a direção crescente da acidez.

Então, espera-se que o H_2SO_4 seja o ácido mais forte.

(c) Ambos têm quatro átomos de O ligados ao átomo central, mas a eletronegatividade do enxofre é maior do que a do fósforo.

Então, espera-se que o H_2SO_4 seja o ácido mais forte.

Teste 11.8A Nos seguintes pares, indique qual deve ser o ácido mais forte: (a) H_2S e HCl; (b) HNO_2 e HNO_3; (c) H_2SO_3 e $HClO_3$.

[*Resposta:* (a) HCl; (b) HNO_3; (c) $HClO_3$]

Teste 11.8B Liste os seguintes ácidos carboxílicos na ordem crescente de acidez: $CHCl_2COOH$, CH_3COOH e $CH_2ClCOOH$.

Quanto maior for o número de átomos de oxigênio e maior a eletronegatividade dos átomos da molécula, mais forte será o ácido. A Tabela 11.7 resume essas tendências.

pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FRACOS

O restante deste capítulo é uma variação sobre um tema apresentado no Capítulo 10: o uso das constantes de equilíbrio para calcular a composição de equilíbrio de soluções de ácidos, bases e sais. Veremos como predizer o pH de soluções de ácidos e bases fracos e como calcular a extensão da desprotonação de um ácido fraco e de protonação de uma base fraca. Veremos, também, como calcular o pH de uma solução em que o cátion ou o ânion de um sal são também um ácido ou base fracos.

11.11 Soluções de ácidos fracos

Nossa primeira tarefa é calcular o pH de uma solução de um ácido fraco, como o ácido acético em água. A **concentração inicial** do ácido é a concentração em que ele foi preparado, como se as moléculas ácidas não tivessem doado prótons. No caso de um ácido forte, HA, a concentração de H_3O^+ em solução é igual à concentração inicial do ácido forte, porque todas as moléculas do ácido estão desprotonadas. Entretanto, para encontrar a concentração de H_3O^+ nas soluções de ácidos fracos, temos de levar em conta o equilíbrio entre o ácido HA e sua base conjugada A^- e a água (Eq. 8). Espera-se que o pH seja maior do que o de um ácido forte. A técnica, baseada no uso de tabelas de equilíbrio como as descritas no Capítulo 10, é desenvolvida na Caixa de Ferramentas 11.1.

A concentração inicial é, às vezes, chamada de *concentração analítica* ou de *concentração formal* (*F*).

O cálculo resumido na Caixa de Ferramentas 11.1 também permite predizer a **percentagem de desprotonação**, isto é, a percentagem de moléculas HA que estão desprotonadas em solução:

$$\text{Porcentagem desprotonada} = \frac{\text{concentração de } A^-}{\text{concentração inicial de HA}} \times 100\% \qquad (12a)^*$$

Para calcular a percentagem de desprotonação em termos do pH da solução, usamos a igualdade $[H_3O^+] = [A^-]$, que vem da relação estequiométrica 1 mol A^- ≏ 1 mol H_3O^+ para a reação de desprotonação da Eq. 8. Então,

$$\text{Porcentagem desprotonada} = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{\text{inicial}}} \times 100\% \qquad (12b)^*$$

Uma percentagem pequena de moléculas desprotonadas indica que o ácido HA é muito fraco.

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.1 Como calcular o pH de uma solução de um ácido fraco

BASE CONCEITUAL

Como o equilíbrio de transferência de prótons se estabelece assim que o ácido fraco se dissolve em água, as concentrações do ácido, do íon hidrônio e da base conjugada do ácido devem sempre satisfazer a constante de acidez do ácido. Pode se calcular essas quantidades construindo uma tabela de equilíbrio como a da Caixa de Ferramentas 10.1.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a equação química e K_a do equilíbrio de transferência de prótons. Construa uma tabela com colunas denominadas ácido (HA), H_3O^+ e base conjugada do ácido (A^-). Na primeira linha, coloque as concentrações iniciais de cada espécie.

Nesta etapa, imagine que não houve desprotonação das moléculas do ácido.

Etapa 2 Escreva, na segunda linha, as mudanças de concentração necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Não conhecemos o número de moléculas de ácido desprotonadas, logo, imaginamos que a concentração do ácido diminuiu de x mol·L^{-1} como resultado da desprotonação. A estequiometria da reação determina as demais mudanças em termos de x.

Etapa 3 Escreva, na terceira linha, as concentrações de equilíbrio, adicionando a mudança de concentração (etapa 2) aos valores iniciais de cada substância (etapa 1).

	Ácido, HA	H_3O^+	Base conjugada A$^-$
Etapa 1 Concentração inicial	$[HA]_{inicial}$	0	0
Etapa 2 Mudanças de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração de equilíbrio	$[HA]_{inicial} - x$	x	x

Embora uma *mudança* de concentração possa ser positiva (acréscimo) ou negativa (decréscimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use o valor de K_a para calcular o valor de x.

O cálculo de x pode ser frequentemente simplificado, como vimos na Caixa de Ferramentas 10.1, desprezando-se as mudanças inferiores a 5% da molaridade inicial do ácido. Entretanto, no final do cálculo, é preciso verificar se x é consistente com a aproximação, calculando a percentagem do ácido desprotonado. Se essa percentagem for superior a 5%, então a expressão exata para K_a deverá ser resolvida para x. O cálculo exato envolve, com frequência, a resolução de equações de segundo grau, como explicado na Caixa de Ferramentas 10.1. Se o pH é maior do que 6, o ácido está tão diluído ou é tão fraco que a autoprotólise da água contribui significativamente para o pH. Nesses casos, é preciso usar os procedimentos descritos nas Seções 11.18 e 11.19, que levam em conta a autoprotólise da água. Podemos ignorar a contribuição da autoprotólise da água em uma solução ácida quando a concentração de H_3O^+ calculada é substancialmente (cerca de 10 vezes) maior do que 10^{-7} mol·L^{-1}, o que corresponde a um pH de 6, ou menos.

Embora possamos calcular o pH com o número de algarismos significativos apropriados aos dados iniciais, as respostas são, em geral, consideravelmente menos confiáveis do que isso. Uma das razões é que quando usamos concentrações em vez de atividades, estamos ignorando as interações entre os íons em solução.

Este procedimento está ilustrado nos Exemplos 11.7 e 11.8.

EXEMPLO 11.7

Cálculo do pH e da percentagem de desprotonação de um ácido fraco

Calcule o pH e a percentagem de desprotonação das moléculas de CH_3COOH em uma solução 0,080 M de CH_3COOH em água, sabendo que o K_a do ácido acético é $1,8 \times 10^{-5}$.

Antecipe Como a solução é ácida podemos esperar pH < 7. Como o ácido é fraco, espera-se uma pequena percentagem de desprotonação.

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.1 e escreva o equilíbrio de transferência de prótons,

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

e construa a tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro.

O que devemos levar em conta? Que existem duas hipóteses. (1) A desprotonação é tão pequena que a concentração de equilíbrio é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotólise da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA Primeiro construa a tabela de equilíbrio:

	Espécies		
	CH_3COOH	H_3O^+	$CH_3CO_2^-$
Etapa 1 Concentração inicial	0,080	0	0
Etapa 2 Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração de equilíbrio	$0,080 - x$	x	x

Etapa 4 Substitua as concentrações de equilíbrio em K_a.

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0,080 - x}$$

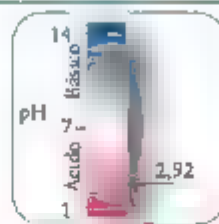
Suponha que $x \ll 0,080$

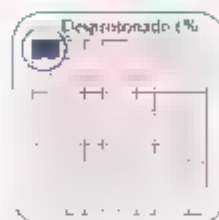
$$1,8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,080}$$

Resolva para x (que deve ser positivo).

$$x \approx \sqrt{0,080 \times (1,8 \times 10^{-5})} = 1,2 \times 10^{-3}$$

De $x = [H_3O^+]$ e $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$\begin{aligned} pH &\approx -\log(1,2 \times 10^{-3}) \\ &= 2,92 \end{aligned}$$

Da percentagem de desprotonação = $([H_3O^+]/[HA]_{inicial}) \times 100\%$ com $[HA]_{inicial} = 0,080$,

$$\begin{aligned} \text{Porcentagem de desprotonação} &= \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,080} \times 100\% \\ &= 1,5\% \end{aligned}$$

Avalie Como antecipado, o pH é inferior a 7 e a percentagem de desprotonação é pequena. O quadrado azul na rede representa a percentagem de moléculas de ácido que estão desprotonadas. Vê-se que x é menor do que 5% de 0,10 e a aproximação é válida. Como $pH < 6$, a hipótese de que a autoprotólise da água pode ser ignorada é válida.

Teste 11.9A Calcule o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução 0,50 M de ácido láctico em água. Procure K_a na Tabela 11.1. Verifique se todas as aproximações são válidas.

[***Resposta:*** 1,69; 4,1%]

Teste 11.9B Calcule o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução de 0,22 M de ácido cloro-acético em água. Verifique se todas as aproximações são válidas.

EXEMPLO 11.8

Cálculo da constante K_a de um ácido fraco a partir do pH

O pH de uma solução 0,010 M do antisséptico ácido mandélico, em água, é 2,95. Qual é a constante de acidez K_a e o pK_a do ácido mandélico?

Antecipe O ácido mandélico é um ácido carboxílico, logo é um ácido fraco e podemos esperar $K_a \ll 1$.

PLANEJE Podemos calcular a concentração de íons hidrônio a partir do pH e, então, calcular o valor de K_a a partir da concentração inicial do ácido e da concentração do íon hidrônio.

O que devemos levar em conta? Como no Exemplo 11.7, supomos que a desprotonação é tão pequena que a concentração de equilíbrio do ácido é aproximadamente igual à concentração inicial; também supomos que a autoprotólise da água não contribui significantemente para o pH.

RESOLVA

De $[H_3O^+] = 10^{-pH}$,

$$[H_3O^+] = 10^{-2,95}\ mol \cdot L^{-1} = 0,0011\ mol \cdot L^{-1}$$

Continua →

EXEMPLO 11.8 Continuação

Anote as relações entre as concentrações de equilíbrio.

$$[H_3O^+] = [A^-]; \quad [HA] = [HA]_{inicial} - [H_3O^+]$$

Use K_a na forma $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA] = [H_3O^+]^2/([HA]_{inicial} - [H_3O^+])$ e substitua os dados.

$$K_a = \frac{(0{,}0011)^2}{0{,}010 - 0{,}0011} = 1{,}4 \times 10^{-4}$$

De $pK_a = -\log K_a$,

$$pK_a = -\log 1{,}4 \times 10^{-4} = 3{,}85$$

Avalie Como esperado, $K_a << 1$.

Teste 11.10A O pH de uma solução 0,20 M de ácido crotônico, C_3H_5COOH, em água, que é usado em pesquisa médica e na fabricação de vitamina A sintética, é 2,69. Qual é o K_a do ácido crotônico?

[***Resposta:*** $2{,}1 \times 10^{-5}$]

Teste 11.10B O pH de uma solução 0,50 M, em água, do ácido homogentísico, um intermediário metabólico, é 2,35. Qual é o K_a do ácido homogentísico, $C_6H_3(OH)_2COOH$?

Para calcular o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução de ácido fraco, construa uma tabela de equilíbrio e determine a molaridade de H_3O^+ usando a constante de acidez.

11.12 Soluções de bases fracas

No tratamento dos ácidos fracos, estávamos interessados na percentagem de desprotonação. Da mesma forma, quando descrevemos as bases fracas é importante conhecer a **percentagem de protonação**, isto é, a percentagem de moléculas de base que foram protonadas:

$$\text{Percentagem de protonação} = \frac{\text{concentração de } HB^+}{\text{concentração inicial de B}} \times 100\%$$

$$= \frac{[HB^+]}{[B]_{inicial}} \times 100\% \qquad (13)^*$$

Aqui, $[B]_{inicial}$ é a concentração molar inicial da base, isto é, sua concentração, imaginando-se que não ocorreu protonação (concentração "analítica" ou "formal").

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.2 Como calcular o pH de uma solução de base fraca

BASE CONCEITUAL

O equilíbrio de transferência de prótons se estabelece assim que a base fraca se dissolve em água, logo, pode-se calcular a concentração do íon hidróxido a partir da concentração inicial da base e do valor da constante de basicidade. Como os íons hidróxido estão em equilíbrio com os íons hidrônio, pode-se usar pOH e pK_w para calcular o pH.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva o equilíbrio de transferência de prótons e construa uma tabela com colunas intituladas base B, ácido conjugado BH^+ e OH^-. Na primeira linha, mostre a concentração inicial de cada espécie.

Para os valores iniciais, imagine que não houve protonação das moléculas da base.

Etapa 2 Escreva as mudanças de concentração necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Suponha que a concentração da base diminuiu x mol·L^{-1} em consequência da protonação. Use a estequiometria da reação para descrever as demais mudanças em termos de x.

Etapa 3 Escreva as concentrações de equilíbrio adicionando as mudanças de concentração (etapa 2) aos valores iniciais de cada substância (etapa 1).

	B	BH^+	OH^-
Etapa 1 Concentração inicial	$[B]_{inicial}$	0	0
Etapa 2 Mudanças de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração de equilíbrio	$[B]_{inicial} - x$	x	x

Embora uma mudança de concentração possa ser positiva (acréscimo) ou negativa (decréscimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use o valor de K_b para calcular o valor de x.

O cálculo de x pode ser frequentemente simplificado, como vimos na Caixa de Ferramentas 11.1. Ignore contribuições da autoprotólise da água se a concentração de íons hidróxido for superior a 10^{-6} mol·L^{-1}.

Etapa 5 Determine o pOH da solução e calcule o pH a partir de pOH usando a Eq. 6b.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 11.9.

Como na Caixa de Ferramentas 11.1, embora nós calculemos o pH até o número de casas decimais apropriadas para os dados, as respostas são frequentemente menos confiáveis do que isso.

EXEMPLO 11.9

Cálculo do pH e da percentagem de protonação de uma base fraca

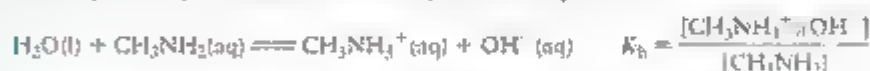
Calcule o pH e a percentagem de protonação de uma solução 0,20 M de metilamina, CH_3NH_2, em água. A constante K_b de CH_3NH_2 é $3,6 \times 10^{-4}$.

Antecipe Como a amina é uma base fraca (como todas as aminas), devemos esperar pH > 7 e uma pequena percentagem de protonação.

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.2.

O que devemos levar em conta? Como no Exemplo 11.7, temos duas hipóteses. (1) A base é tão fraca que sofre pouca protonação, logo a concentração de equilíbrio da base é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotonação da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA Primeiro, escreva o equilíbrio de transferência de prótons e a tabela de equilíbrio correspondente, com todas as concentrações em mols por litro:

$$H_2O(l) + CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$	OH^-
Etapa 1 Concentração inicial	0,20	0	0
Etapa 2 Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração no equilíbrio	$0,20 - x$	x	x

Etapa 4 Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão de K_b.

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = \frac{x \times x}{0,20 - x}$$

Suponha que $x \ll 0,20$.

$$3,6 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

Resolva para x.

$$x \approx \sqrt{0,20 \times (3,6 \times 10^{-4})} = 8,5 \times 10^{-3}$$

Verifique se $x \ll 0,20$.

$8,5 \times 10^{-3} \ll 0,20$; logo, a aproximação é válida.

De $pOH = -\log[OH^-]$, em que $[OH^-] = x$,

$$pOH \approx -\log(8,5 \times 10^{-3}) = 2,07$$

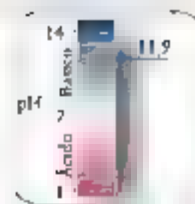
Continua →

EXEMPLO 11.9 Continuação

Etapa 5 De pH = pK_w − pOH,

$$pH = 14{,}00 - 2{,}07$$
$$= 11{,}93$$

Da Eq. 13, com $[HB^+] = x$ e $[B]_{inicial} = 0{,}20$,

$$\text{Protonado \%} = \frac{8{,}5 \times 10^{-3}}{0{,}20} \times 100\%$$
$$= 4{,}2\%$$

Avalie Como predito, o pH é superior a 7 e a percentagem de protonação é pequena. Isto é, 4,2% da metilamina está presente na forma protonada, $CH_3NH_3^+$. Como o pH é maior do que 8, a hipótese de que o equilíbrio domina o pH e a autoprotólise pode ser ignorada é válida.

Teste 11.11A Estime o pH e a percentagem de base protonada em uma solução 0,15 M de $NH_2OH(aq)$, hidroxilamina em água.

[***Resposta:*** 9,61; 0,027%]

Teste 11.11B Estime o pH e a percentagem de base protonada em uma solução 0,012 M de $C_{10}H_{14}N_2(aq)$, nicotina.

Para calcular o pH de uma solução de base fraca, construa a tabela de equilíbrio e calcule o pOH, a partir do valor de K_b. Converta pOH em pH usando a relação pH + pOH = 14,00.

11.13 O pH de soluções de sais

Vimos, na Seção J, que a neutralização de um ácido por uma base produz um sal. Entretanto, quando se mede o pH de uma solução de sal, normalmente não se encontra o valor "neutro" (pH = 7). Por exemplo, se neutralizarmos uma solução 0,3 M de $CH_3COOH(aq)$ com uma solução 0,3 M de NaOH(aq), a solução de acetato de sódio resultante terá pH = 9,0. Como isso pode ocorrer? A teoria de Brønsted-Lowry dá uma explicação. De acordo com essa teoria, um íon pode ser um ácido ou uma base. O íon acetato, por exemplo, é uma base e o íon amônio é um ácido. O pH de uma solução de um sal depende da acidez e da basicidade relativas de seus íons.

A Tabela 11.8 lista alguns cátions que são ácidos em água. Eles caem em quatro categorias gerais:

- Todos os cátions que são ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas.

Os ácidos conjugados de bases fracas, como NH_4^+, agem como doadores de prótons, logo espera-se que eles formem soluções ácidas.

- Cátions de metais, com carga elevada e volume pequeno que podem agir como ácidos de Lewis em água, como, por exemplo, Al^{3+} e Fe^{3+}, produzem soluções ácidas, mesmo que os cátions não tenham íons hidrogênio para doar (Fig. 11.19).

FIGURA 11.19 Estas quatro soluções mostram que os cátions hidratados podem ser significativamente ácidos. Os tubos contêm, da esquerda para a direita, água pura, uma solução 0,1 M de $Al_2(SO_4)_3(aq)$, uma solução 0,1 M de $Ti_2(SO_4)_3(aq)$, e uma solução 0,1 M de $CH_3COOH(aq)$. Os quatro tubos contêm algumas gotas de indicador universal, que muda do verde, em soluções neutras, para amarelo até vermelho, com o aumento da acidez. Os números superpostos indicam o pH de cada solução.

Os prótons vêm das moléculas de água que hidratam esses cátions de metais em solução (Fig. 11.20). As moléculas de água agem como bases de Lewis e compartilham elétrons com o cátion de metal. Essa perda parcial de elétrons enfraquece as ligações O—H e permite que um ou mais íons hidrogênio sejam eliminados das moléculas de água. Cátions pequenos e com carga elevada exercem maior atração sobre os elétrons e formam as soluções mais ácidas.

- Os cátions dos metais dos Grupos 1 e 2, e os de carga +1 de outros grupos, são ácidos de Lewis tão fracos que os íons hidratados não agem como ácidos.

TABELA 11.8 Caráter ácido e valores de K_a de cátions comuns em água*

Caráter	Exemplos	K_a	pK_a
Ácido			
ácidos conjugados de bases fracas	íon anilínio, $C_6H_5NH_3^+$	$2{,}3 \times 10^{-5}$	4,64
	íon piridínio, $C_5H_5NH^+$	$5{,}6 \times 10^{-6}$	5,24
	íon amônio, NH_4^+	$5{,}6 \times 10^{-10}$	9,25
	íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$	$2{,}8 \times 10^{-11}$	10,56
cátions de metais, pequenos e com carga elevada	Fe^{3+} como $Fe(H_2O)_6^{3+}$	$3{,}5 \times 10^{-3}$	2,46
	Cr^{3+} como $Cr(H_2O)_6^{3+}$	$1{,}3 \times 10^{-4}$	3,89
	Al^{3+} como $Al(H_2O)_6^{3+}$	$1{,}4 \times 10^{-5}$	4,85
	Cu^{2+} como $Cu(H_2O)_6^{2+}$	$3{,}2 \times 10^{-8}$	7,49
	Ni^{2+} como $Ni(H_2O)_6^{2+}$	$9{,}3 \times 10^{-10}$	9,03
	Fe^{2+} como $Fe(H_2O)_6^{2+}$	8×10^{-11}	10,1
Neutro			
Cátions dos Grupos 1 e 2	Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}		
cátions de metal com carga +1	Ag^+		
Básico	nenhum		

*Como na Tabela 11.1, os valores experimentais de pK_a têm mais algarismos significativos do que os dados aqui, e os valores de K_a foram calculados a partir desses dados de melhor qualidade.

FIGURA 11.20 Em água, os cátions Al^{3+} existem como íons hidratados que podem agir como ácidos de Brønsted. Embora, para maior clareza, somente quatro moléculas de água sejam mostradas aqui, os cátions de metal têm normalmente seis moléculas de H_2O ligadas a eles.

Esses cátions de metal são muito grandes e têm carga muito baixa para ter um efeito polarizante apreciável sobre as moléculas de água de hidratação que os rodeiam, logo, as moléculas de água não perdem facilmente seus prótons. Esses cátions são, às vezes, chamados de "cátions neutros", porque eles têm efeito muito pequeno sobre o pH.

Note que nenhum cátion é básico. Os cátions não aceitam prótons facilmente porque a carga positiva do cátion repele a carga positiva dos prótons que se aproximam.

- Pouquíssimos ânions que têm hidrogênio produzem soluções ácidas.

É difícil para um próton, com sua carga positiva, deixar um ânion, com sua carga negativa. As poucas exceções incluem $H_2PO_4^-$ e HSO_4^-.

A Tabela 11.9 resume os tipos de íons que agem como bases em solução.

- Todos os ânions que são bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas.

Por exemplo, o ácido fórmico, HCOOH, o ácido do veneno das formigas, é um ácido fraco, logo, o íon formato age como uma base em água.

$$H_2O(l) + HCO_2^-(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Os íons acetato e os outros íons listados na Tabela 11.9 agem como bases em água.

- Os ânions de ácidos fortes — que incluem Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- e ClO_4^- — são bases tão fracas que não têm efeito significativo sobre o pH da solução.

Esses ânions são considerados "neutros" em água.

TABELA 11.9 Caráter ácido e básico de ânions comuns em água

Caráter	Exemplos
Ácidos	
muito poucos	HSO_4^-, $H_2PO_4^-$
Neutros	
bases conjugadas de ácidos fortes	Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-
Básicos	
bases conjugadas de ácidos fracos	F^-, O^{2-}, OH^-, S^{2-}, HS^-, CN^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, NO_2^-, $CH_3CO_2^-$, outros íons carboxilato

Para determinar se uma solução de um sal é ácida, básica ou neutra, deve-se levar em conta o cátion e o ânion. Primeiramente, examina-se o ânion para ver se ele é a base conjugada de um ácido fraco. Se o ânion não é ácido ou básico, então examina-se o cátion para ver se ele é um íon de metal com caráter ácido ou se é o ácido conjugado de uma base fraca. Se um íon é um ácido e o outro é uma base, como em NH_4F, então o pH é afetado pelas reações dos dois íons com a água e ambos os equilíbrios devem ser levados em conta, como na Seção 11.19.

Teste 11.12A Use as Tabelas 11.8 e 11.9 para decidir se as soluções dos sais (a) $Ba(NO_2)_2$, (b) $CrCl_3$; (c) NH_4NO_3 são ácidas, neutras ou básicas.

[***Resposta:*** (a) Básica; (b) ácida; (c) ácida]

Teste 11.12B Decida se as soluções dos sais (a) Na_2CO_3, (b) $AlCl_3$; (c) KNO_3, em água, são ácidas, neutras ou básicas.

Para calcular o pH de uma solução de sal, pode-se usar o procedimento das tabelas de equilíbrio, descrito nas Caixas de Ferramentas 11.1 e 11.2 – um cátion ácido é tratado como um ácido fraco, e um ânion básico é tratado como uma base fraca. Os Exemplos 11.10 e 11.11 ilustram o procedimento.

EXEMPLO 11.10

Cálculo do pH de uma solução de um sal com um cátion ácido

Estime o pH de uma solução 0,15 M de $NH_4Cl(aq)$.

Antecipe Como NH_4^+ é um ácido fraco e Cl^- é neutro, devemos esperar pH < 7.

PLANEJE Trate a solução como a de um ácido fraco e use a tabela de equilíbrio descrita no procedimento da Caixa de Ferramentas 11.1 para calcular a composição e o pH. Primeiro, escreva a equação química de transferência de prótons para a água e a expressão de K_a. Se o valor de K_a não estiver disponível, obtenha-o a partir do K_b da base conjugada, usando $K_a = K_w/K_b$ (Eq. 11a). A concentração inicial do cátion ácido é igual à concentração do cátion que o sal produziria se estivesse completamente dissociado e o cátion retivesse todos os seus prótons ácidos.

O que devemos levar em conta? Temos duas hipóteses. (1) A percentagem de desprotonação é tão fraca que a concentração de NH_4^+ é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotonação da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA O equilíbrio relevante é

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Na Tabela 11.2, encontramos $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$ para NH_3. Primeiro, construa a seguinte tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro:

	Espécie		
	NH_4^+	H_3O^+	NH_3
Etapa 1 Concentração inicial	0,15	0	0
Etapa 2 Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração no equilíbrio	$0{,}15 - x$	x	x

Etapa 4 De $K_a = K_w/K_b$,

$$K_a = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

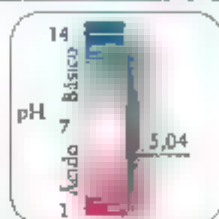
Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão de K_a. Suponha que $x \ll 0{,}15$

$$5{,}6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0{,}15 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}15}$$

Resolva para x.

$$x = \sqrt{0{,}15 \times (5{,}6 \times 10^{-10})}$$
$$= 9{,}2 \times 10^{-6}$$

Calcule o pH a partir de $pH = -\log[H_3O^+]$ em que $[H_3O^+] = x$.

$$pH = -\log(9{,}2 \times 10^{-6})$$
$$= 5{,}04$$

Avalie Como predito, o pH é inferior a 7. A aproximação de que x é menor do que 5% de 0,15 é válida (por uma larga margem). Além disso, a concentração de H_3O^+ (9,2 × µmol·L^{-1}) é muito maior do que a gerada pela autoprotólise da água (0,10 × µmol·L^{-1}), e, por isso, desprezar sua contribuição é válido (por pouco).

Teste 11.13A Estime o pH de uma solução 0,10 M de $CH_3NH_3Cl(aq)$, cloreto de metilamônio em água. O cátion é $CH_3NH_3^+$.

[*Resposta*: 5,78]

Teste 11.13B Estime o pH de uma solução 0,10 M de $NH_4NO_3(aq)$.

EXEMPLO 11.11

Cálculo do pH de uma solução de um sal com um ânion básico

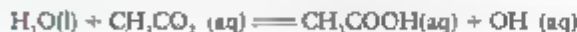
Estime o pH de uma solução 0,15 M de $Ca(CH_3CO_2)_2$ (aq).

Antecipe O íon $CH_3CO_2^-$ é a base conjugada de um ácido fraco, logo, a solução será básica e espera-se pH > 7.

PLANEJE Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.2, obtendo a concentração inicial da base a partir da concentração do sal adicionado. É preciso obter a constante K_b do ânion básico a partir da constante K_a do ácido conjugado. Converta pOH em pH usando pH + pOH = 14,00.

O que devemos levar em conta? Como no Exemplo 11.10, temos duas hipóteses. (1) A percentagem de desprotonação da base fraca é tão pequena que a concentração dos íons acetato é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotonação da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]}$$

A concentração inicial de $CH_3CO_2^-$ é 2 × 0,15 mol·L^{-1} = 0,30 mol·L^{-1}, porque cada fórmula unitária do sal fornece dois íons $CH_3CO_2^-$. A Tabela 11.1 dá a constante K_a de CH_3COOH como $1{,}8 \times 10^{-5}$. Primeiro, construímos a tabela de equilíbrio:

	$CH_3CO_2^-$	CH_3COOH	OH^-
Etapa 1 Concentração inicial	0,30	0	0
Etapa 2 Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração no equilíbrio	$0{,}30 - x$	x	x

Etapa 4 Encontre o K_b do íon $CH_3CO_2^-$ a partir de $K_b = K_w/K_a$.

$$K_b = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Continua →

EXEMPLO 11.11 · Continuação

Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão de K_b. Suponha que x seja menor do que 5% de 0,30 (isto é, $x < 0,015$).

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,30 - x} \approx \frac{x^2}{0,30}$$

Resolva para x.

$$x = \sqrt{0,30 \times (5,6 \times 10^{-10})}$$
$$= 1,3 \times 10^{-5}$$

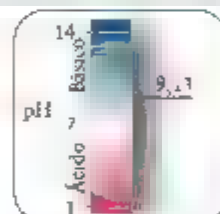
Verifique a hipótese $x < 0,015$.

$1,3 \times 10^{-5} < 0,015$

Encontre pOH a partir de $pOH = -\log[OH^-]$ em que $[OH^-] = x$.

$pOH = -\log(1,3 \times 10^{-5}) = 4,89$

Calcule o pH a partir de $pH = pK_w - pOH$.

$pH = 14,00 - 4,89$
$= 9,11$

Avalie Como esperado, o pH é maior do que 7. A concentração de OH^- produzida no equilíbrio de transferência de prótons (13 μmol·L^{-1}) é muito maior do que da autoprotólise da água (0,10 μmol·L^{-1}); assim, desprezar a autoprotólise é válido.

Teste 11.14A Estime o pH de uma solução 0,10 M de $KC_6H_5CO_2(aq)$, benzoato de potássio; veja a Tabela 11.1 para os dados.

[*Resposta*: 8,59]

Teste 10.14B Estime o pH de uma solução 0,020 M de KF(aq). Consulte a Tabela 11.1 para os dados.

Os sais que contêm ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas em água. O mesmo fazem os sais que contêm cátions de metal pequenos e com carga elevada. Os sais que contêm bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas em água.

ÁCIDOS E BASES POLIPRÓTICOS

Um **ácido poliprótico** é um composto que pode doar mais de um próton. Muitos ácidos comuns são polipróticos, entre eles o ácido sulfúrico, H_2SO_4, e o ácido carbônico, H_2CO_3, que podem doar dois prótons, e o ácido fosfórico, H_3PO_4, que pode doar três prótons. Os ácidos polipróticos têm papel importante em sistemas biológicos, já que muitas enzimas podem ser consideradas como ácidos polipróticos que desempenham suas funções vitais doando um próton após o outro. Uma **base poliprótica** é uma espécie que pode aceitar mais de um próton. Exemplos incluem os ânions CO_3^{2-} e SO_3^{2-}, que podem aceitar dois prótons, e o ânion PO_4^{3-}, que pode aceitar três prótons.

Um ácido poliprótico doa os prótons em etapas sucessivas de desprotonação. Por exemplo, o ácido carbônico pode perder um próton para formar HCO_3^-, que, por sua vez, pode doar o próton remanescente para formar CO_3^{2-}. Veremos como levar em conta as desprotonações sucessivas ao estimar o pH de uma solução de um ácido poliprótico ou de um de seus sais. Além disso, veremos como as concentrações relativas de íons em solução, como PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$, dependem do pH da solução.

Ponto para pensar: Você acha que as desprotonações sucessivas de um ácido poliprótico resultarão em ácidos mais fortes ou em ácidos mais fracos?

11.14 O pH de soluções de ácidos polipróticos

O ácido carbônico é um componente natural importante do meio ambiente porque ele se forma toda vez que o dióxido de carbono se dissolve na água de lagos ou do mar. Na verdade, os oceanos fornecem um dos mecanismos críticos para a manutenção da concentração constante do dióxido de carbono na atmosfera. O ácido carbônico participa de dois equilíbrios sucessivos de transferência de prótons:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$
$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 5{,}6 \times 10^{-11}$$

A base conjugada de H_2CO_3 no primeiro equilíbrio, HCO_3^-, age como um ácido no segundo equilíbrio. Este íon, por sua vez, produz sua própria base conjugada, CO_3^{2-}.

Os prótons são doados sucessivamente pelos ácidos polipróticos e a constante de acidez decresce significativamente, em geral por um fator de cerca de 10^3, em cada perda de próton (veja a Tabela 11.10):

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \gg \cdots$$

Essa diminuição está ligada à atração entre cargas opostas: é mais difícil para um íon de carga negativa, como HCO_3^-, perder um próton, que tem carga positiva, do que para a molécula neutra original (H_2CO_3). O ácido sulfúrico, por exemplo, é um ácido forte, mas sua base conjugada, HSO_4^-, é um ácido fraco.

O ácido sulfúrico é o único ácido poliprótico comum para o qual a primeira desprotonação é completa. A segunda desprotonação aumenta ligeiramente a concentração de H_3O^+, logo, o pH será ligeiramente menor do que o devido somente à primeira desprotonação. Por exemplo, em em uma solução 0,010 M de $H_2SO_4(aq)$ a primeira desprotonação é completa:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Isso faz a concentração de H_3O^+ ser igual à concentração original do ácido, 0,010 mol·L^{-1}. Esse valor corresponde a pH = 2,0. Entretanto, a base conjugada, HSO_4^-, também contribui com prótons para a solução e o segundo equilíbrio de transferência de prótons tem de ser levado em consideração:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 0{,}012$$

Portanto, para calcular o pH de uma solução de ácido sulfúrico, é preciso montar uma tabela de equilíbrio, em que as concentrações iniciais são as da primeira desprotonação $[HSO_4^-] = 0{,}010$ mol·L^{-1}, $[H_3O^+] = 0{,}010$ mol·L^{-1}, $[SO_4^{2-}] = 0$, e, então, resolver a equação para obter o novo valor da concentração do íon hidrônio:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \qquad 0{,}012 = \frac{(0{,}010 + x) \times x}{0{,}010 - x}$$

que leva a $x = 4{,}3 \times 10^{-3}$, $[H_3O^+] = 0{,}014$ mol·L^{-1} e pH = 1,9, que é ligeiramente menor do que o pH = 2,0 calculado na base da primeira desprotonação somente.

TABELA 11.10 Constantes de acidez de ácidos polipróticos

Ácido	K_{a1}	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}	K_{a3}	pK_{a3}
ácido sulfúrico, H_2SO_4	forte		$1{,}2 \times 10^{-2}$	1,92		
ácido oxálico, $(COOH)_2$	$5{,}9 \times 10^{-2}$	1,23	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19		
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1{,}5 \times 10^{-2}$	1,81	$1{,}2 \times 10^{-7}$	6,91		
ácido fosforoso, H_3PO_3	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00	$2{,}6 \times 10^{-7}$	6,59		
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7{,}6 \times 10^{-3}$	2,12	$6{,}2 \times 10^{-8}$	7,21	$2{,}1 \times 10^{-13}$	12,68
ácido tartárico, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	$6{,}0 \times 10^{-4}$	3,22	$1{,}5 \times 10^{-5}$	4,82		
ácido carbônico, H_2CO_3	$4{,}3 \times 10^{-7}$	6,37	$5{,}6 \times 10^{-11}$	10,25		
ácido sulfídrico, H_2S	$1{,}3 \times 10^{-7}$	6,89	$7{,}1 \times 10^{-15}$	14,15		

Teste 11.15A Estime o pH de uma solução 0,050 M de $H_2SO_4(aq)$.

[*Resposta:* 1,23]

Teste 11.15B Estime o pH de uma solução 0,10 M de $H_2SO_4(aq)$.

Os demais ácidos polipróticos, diferentemente do ácido sulfúrico, são ácidos fracos e as constantes de acidez das etapas sucessivas de desprotonação são, normalmente, muito diferentes. Como resultado disso, à exceção do ácido sulfúrico, para calcular o pH de um ácido poliprótico, basta usar K_{a1} e só levar em conta a primeira desprotonação. Em outras palavras, tratar o ácido como se fosse um ácido monoprótico fraco (veja a Caixa de Ferramentas 11.1). As desprotonações subsequentes ocorrem, mas, desde que K_{a2} seja inferior a $K_{a1}/1000$, não afetam significativamente o pH e podem ser ignoradas.

Se os valores de K_{a1} e K_{a2} de um ácido poliprótico forem muito próximos, os cálculos são mais complicados porque os dois equilíbrios têm de ser considerados.

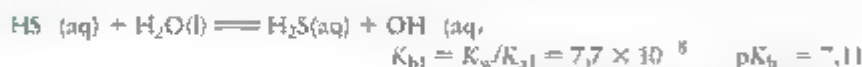
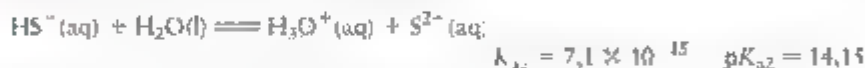
Estime o pH de um ácido poliprótico para o qual todas as desprotonações são fracas usando somente o primeiro equilíbrio de desprotonação, e considere insignificantes as desprotonações posteriores. Uma exceção é o ácido sulfúrico, o único ácido poliprótico comum que é um ácido forte em sua primeira desprotonação.

11.15 Soluções de sais de ácidos polipróticos

As exceções são HSO_4^-, que é uma base extremamente fraca, e HPO_3^{2-}, que não age como um ácido porque seu próton não é ácido (Seção 11.10).

A base conjugada de um ácido poliprótico é anfiprótica, isto é, pode agir como um ácido ou como uma base. Ela pode doar seu átomo de hidrogênio ácido ou aceitar um átomo de hidrogênio e voltar ao ácido original. Por exemplo, um íon hidrogenossulfeto, HS^-, em água, age como um ácido ou como uma base:

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$$
$$K_{a2} = 7{,}1 \times 10^{-15} \qquad pK_{a2} = 14{,}15$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$
$$K_{b1} = K_w/K_{a1} = 7{,}7 \times 10^{-8} \qquad pK_{b1} = 7{,}11$$

Como HS^- é anfiprótico, não é imediatamente aparente se uma solução de NaHS em água é ácida ou básica. Entretanto, podemos usar os valores de pK_a e pK_b do íon HS^- para concluir que:

- HS^- é um ácido tão fraco que o caráter básico de S^{2-} dominará e pH > 7.
- HS^- é uma base fraca e novamente pH > 7.

A primeira conclusão vem do valor alto de pK_{a2} do H_2S. A segunda, do fato que pK_{b1} tem um valor intermediário e, portanto (pela relação da Eq. 11b), o pK_{a1} do H_2S também terá um valor intermediário. Esse raciocínio sugere que o pH será alto se pK_{a1} e pK_{a2} forem ambos relativamente altos. Na verdade, se levarmos em conta algumas hipóteses razoáveis podemos usar

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad (14)^*$$

EXEMPLO 11.12

Estimativa do pH de uma solução de um sal anfiprótico

Estime o pH de (a) uma solução 0,20 M de $NaH_2PO_4(aq)$; (b) uma solução 0,20 M de $Na_2HC_6H_5O_7(aq)$, um sal do ácido cítrico, $H_3C_6H_5O_7$. Para o ácido cítrico, $pK_{a2} = 5{,}95$ e $pK_{a3} = 6{,}39$.

PLANEJE Use a Eq. 14 para determinar o pH dos sais da base conjugada diprótica (H_2A^-) de um ácido triprótico (H_3A) e da base conjugada monoprótica (HA^-) de um ácido diprótico (H_2A). Entretanto, quando o soluto é um sal de um ânion que já perdeu dois prótons, como em $HC_6H_5O_7^{2-}$, ajuste a expressão para usar os pK_as vizinhos apropriados:

O que devemos levar em conta? Temos de verificar se $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$.

RESOLVA (a) Para H_3PO_4, $K_{a1} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$; então, $pK_{a1} = 2{,}12$ e $pK_{a2} = 7{,}21$. Logo, para a solução de $H_2PO_4^-$,

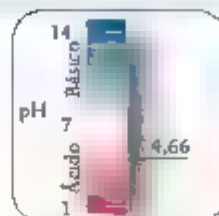
Verifique se $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$.

$$S = 0{,}20 \qquad \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}2 \times 10^{-8}} = 1{,}6 \times 10^{-7} \qquad \text{logo } S \gg \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$S = 0{,}20 \qquad K_{a1} = 7{,}6 \times 10^{-3} \qquad \text{logo } S \gg K_{a1}$$

Portanto, o uso da Eq. 14 é válido.

De $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$,

$$pH = \tfrac{1}{2}(2{,}12 + 7{,}21)$$
$$= 4{,}66$$

(b) Para o ácido cítrico, $pK_{a2} = 5{,}95$ e $pK_{a3} = 6{,}39$. Logo, para a solução de $HC_6H_5O_7^{2-}$,

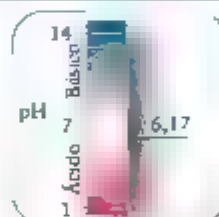
Verifique se $S \gg K_w/K_{a3}$ e $S \gg K_{a2}$.

$$S = 0{,}20, \qquad \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}1 \times 10^{-7}} = 2{,}4 \times 10^{-8}, \qquad \text{logo } S \gg \frac{K_w}{K_{a3}}$$

$$S = 0{,}20, \qquad K_{a2} = 1{,}1 \times 10^{-6}, \qquad \text{logo } S \gg K_{a2}$$

Portanto, o uso da Eq. 14 é válido.

De $pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$,

$$pH = \tfrac{1}{2}(5{,}95 + 6{,}39)$$
$$= 6{,}17$$

Teste 11.16A Estime o pH de uma solução 0,10 M de $NaHCO_3(aq)$.

[*Resposta:* 8,31]

Teste 11.16B Estime o pH de uma solução 0,50 M de $KH_2PO_4(aq)$.

Essa fórmula é confiável, se $S \gg K_w/K_{a1}$ e $S \gg K_{a1}$, em que S é a concentração inicial (isto é, analítica ou formal) do sal. Se este critério não é satisfeito, uma expressão muito mais complicada tem de ser usada.

Suponha que temos de calcular o pH de uma solução, em água, do ânion de um ácido poliprótico totalmente desprotonado. Um exemplo é uma solução de sulfeto de sódio, na qual íons sulfeto, S^{2-}, estão presentes. Outro exemplo é uma solução de fosfato de potássio, que contém íons PO_4^{3-}. Em soluções desse tipo, os ânions agem como bases, isto é, eles aceitam prótons da água. Para essas soluções, podemos usar a técnica de cálculo do pH de um ânion básico ilustrada no Exemplo 11.11. O K_b a ser usado no cálculo é o da desprotonação que produz o íon estudado. Para S^{2-}, devemos usar o K_{a2} de H_2S, e para PO_4^{3-}, o K_{a3} de H_3PO_4.

O pH da solução de um sal anfiprótico em água é igual à média dos pKs do sal e de seu ácido conjugado. O pH de uma solução de um sal da base conjugada final de um ácido poliprótico é obtido a partir da reação do ânion com a água.

11.16 As concentrações de solutos

Os químicos ambientais que estudam a poluição causada por fertilizantes arrastados pela água em plantações ou os mineralogistas que estudam a formação de rochas sedimentares pela percolação dos lençóis freáticos a partir de formações rochosas, talvez precisem conhe-

cer, além do pH, as concentrações de cada um dos íons presentes na solução. Por exemplo, eles podem precisar conhecer a concentração do íon sulfito em uma solução de ácido sulfuroso ou as concentrações de íons fosfato e hidrogenofosfato em uma solução de ácido fosfórico. Os cálculos descritos na Caixa de Ferramentas 11.1 nos fornecem o pH – a concentração de íons hidrogênio –, mas não nos dão as concentrações de todos os solutos em solução, que podem incluir H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. Para calculá-las, precisamos levar em conta todos os equilíbrios simultâneos de transferência de prótons que ocorrem em solução.

Para simplificar os cálculos, começamos por julgar a concentração relativa de cada espécie em solução, identificando termos que possam ser desprezados. Neste caso, usamos a regra geral de que as concentrações das espécies presentes em grande quantidade não são significativamente afetadas pelas concentrações das espécies presentes em pequena quantidade, especialmente se as diferenças são grandes.

Como calcular as concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico

BASE CONCEITUAL

Supomos que o ácido poliprótico é o soluto mais abundante e que somente a primeira desprotonação contribui significativamente para $[H_3O^+]$ e que a autoprotólise da água não contribui significativamente para $[H_3O^+]$ ou para $[OH^-]$.

PROCEDIMENTO PARA UM ÁCIDO DIPRÓTICO

Etapa 1 A partir do equilíbrio de desprotonação do ácido (H_2A), determine as concentrações da base conjugada (HA^-) e de H_3O^+, como ilustrado no Exemplo 11.7.

Etapa 2 Encontre a concentração de A^{2-} a partir do segundo equilíbrio de desprotonação (o de HA^-) pela substituição das concentrações de H_3O^+ e HA^- da etapa 1 na expressão de K_{a2}.

Etapa 3 Encontre a concentração de OH^- dividindo K_w pela concentração de H_3O^+.

PROCEDIMENTO PARA UM ÁCIDO TRIPRÓTICO

Etapa 1 A partir do equilíbrio de desprotonação do ácido (H_3A), determine as concentrações da base conjugada (H_2A^-) e H_3O^+.

Etapa 2 Encontre a concentração de HA^{2-} a partir do segundo equilíbrio de desprotonação (o de H_2A^-) pela substituição das concentrações de H_3O^+ e H_2A^- da etapa 1 na expressão de K_{a2}.

Etapa 3 Encontre a concentração de A^{3-}, a partir do equilíbrio de desprotonação de HA^{2-} pela substituição das concentrações de H_3O^+ e HA^{2-} da etapa 2 na expressão de K_{a3}. A concentração de H_3O^+ é a mesma nos três cálculos, porque somente a primeira desprotonação contribui significativamente para este valor.

Etapa 4 Encontre a concentração de OH^- dividindo K_w pela concentração de H_3O^+.

Esse procedimento é ilustrado no Exemplo 11.13.

EXEMPLO 11.13

Cálculo das concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico

Calcule as concentrações de todos os solutos em uma solução 0,10 M de $H_3PO_4(aq)$.

Antecipe Como desprotonações sucessivas resultam em ácidos cada vez mais fracos, esperamos que as concentrações fiquem na ordem $H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-} > PO_4^{3-}$, com muito pouco da espécie completamente desprotonada.

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.3.

O que devemos levar em conta? Que somente a primeira desprotonação afeta o pH e que a autoprotólise da água não altera significativamente o pH.

RESOLVA

Etapa 1 O primeiro equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

e a primeira constante de acidez, obtida na Tabela 11.10, é $7{,}6 \times 10^{-3}$. A tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro, é

	H_3PO_4	H_3O^+	$H_2PO_4^-$
Concentração inicial	0,10	0	0
Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio	$0{,}10 - x$	x	x

De $K_{a1} = [H_3O^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$, considerando que $x \ll 0,10$, decida se é válido aproximar a expressão.

$$K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3} = \frac{x \times x}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

dá como resultado $x \approx 0,028$, que é 28% de 0,10, muito grande para a aproximação.

Como o valor de x é muito maior do que 5% de 0,10, temos de usar a equação do segundo grau.

$$(7,6 \times 10^{-3}) \times (0,10 - x) = x^2$$

Rearranje a equação.

$$x^2 + (7,6 \times 10^{-3})x - 7,6 \times 10^{-4} = 0$$

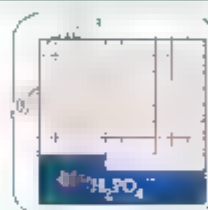
Resolva para x com a fórmula quadrática.

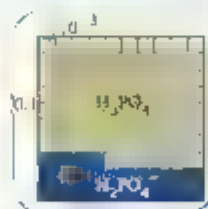
$$x = 2,4 \times 10^{-2} \text{ ou } -3,2 \times 10^{-2}$$

Rejeite a raiz negativa.

$$x = 2,4 \times 10^{-2}; \text{ portanto, } [H_3O^+] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

De $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$,

$$[H_2PO_4^-] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Da tabela de equilíbrio, encontramos:

$$[H_3PO_4] \approx 0,10 - 0,024 \text{ mol L}^{-1}$$
$$= 0,08 \text{ mol L}^{-1} \text{ (0,076 arredondado para 0,08)}$$

As pequenas ilustrações mostram a composição percentual das espécies em solução: azul para $H_2PO_4^-$, verde para H_3PO_4 e (embaixo) amarelo para HPO_4^{2-}.

Etapa 2 Use, agora, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ para encontrar a concentração de HPO_4^{2-}. Como $K_{a2} \ll K_{a1}$, podemos seguramente considerar que a concentração de H_3O^+ calculada na etapa 1 não muda na segunda desprotonação. O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

Construa a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro, usando os resultados da etapa 1 para as concentrações de H_3O^+ e $H_2PO_4^-$.

	$H_2PO_4^-$	H_3O^+	HPO_4^{2-}
Concentração inicial (da etapa 1)	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	0
Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio	$2,4 \times 10^{-2} - x$	$2,4 \times 10^{-2} + x$	x

Continua →

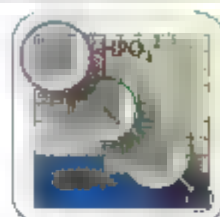
De $K_{a2} = [H_3O^+][HA^{2-}]/[H_2A^-]$, considerando que $x \ll 2{,}4 \times 10^{-2}$,

$$K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$
$$= \frac{(2{,}4 \times 10^{-2} + x) \times x}{2{,}4 \times 10^{-2} - x} \approx \frac{2{,}4 \times 10^{-2} \times x}{2{,}4 \times 10^{-2}}$$
$$= x$$

Verifique se $x \ll 2{,}4 \times 10^{-2}$

$$6{,}2 \times 10^{-8} \ll 2{,}4 \times 10^{-2}$$

De $[HPO_4^{2-}] = x = K_{a2}$,

$$[HPO_4^{2-}] = 6{,}2 \times 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$$

Etapa 3 A perda do último próton de HPO_4^{2-} produz o íon fosfato, PO_4^{3-}:

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

A constante de equilíbrio é $K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13}$, um valor muito pequeno. Podemos considerar que a concentração de H_3O^+ calculada na etapa 1 e a concentração de HPO_4^{2-} calculada na etapa 2 não são afetadas pela desprotonação adicional. Podemos, então, construir a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro:

	HPO_4^{2-}	H_3O^+	PO_4^{3-}
Concentração inicial (da etapa 2)	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	0
Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio	$6{,}2 \times 10^{-8} - x$	$2{,}4 \times 10^{-2} + x$	x

De $K_{a3} = [H_3O^+][A^{3-}]/[HA^{2-}]$, como K_{a3} é muito pequeno, podemos imaginar que $x \ll 6{,}2 \times 10^{-8}$ e simplificar a equação.

$$K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13} = \frac{(2{,}4 \times 10^{-2} + x) \times x}{6{,}2 \times 10^{-8} - x} \approx \frac{2{,}4 \times 10^{-2} \times x}{6{,}2 \times 10^{-8}}$$

Resolva para x.

$$x = \frac{(2{,}1 \times 10^{-13}) \times (6{,}2 \times 10^{-8})}{2{,}4 \times 10^{-2}} = 5{,}4 \times 10^{-19}$$

De $[PO_4^{3-}] = x$,

$$[PO_4^{3-}] = 5{,}4 \times 10^{-19}\ mol \cdot L^{-1}$$

Etapa 4 De $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$

$$[OH^-] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}4 \times 10^{-2}} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

Neste ponto, podemos resumir as concentrações de todos os solutos em uma solução 0,10 M de $H_3PO_4(aq)$ colocando-as em ordem decrescente de concentração:

Espécie	H_3PO_4	H_3O^+	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	OH^-	PO_4^{3-}
Concentração ($mol \cdot L^{-1}$):	0,08	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$4{,}2 \times 10^{-13}$	$5{,}4 \times 10^{-19}$

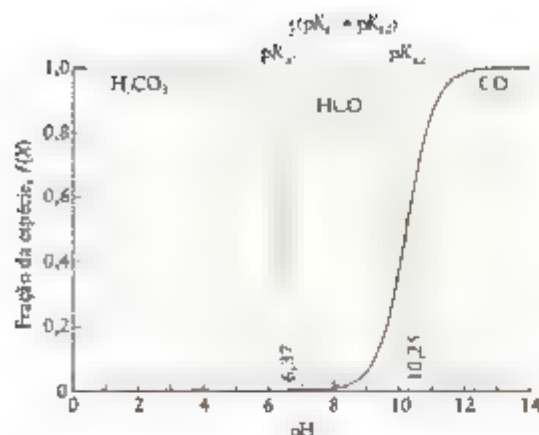



FIGURA 11.21 A composição fracionária das espécies do ácido carbônico em função do pH. Observe que as espécies mais protonadas predominam em pH baixo.

Avalie Podemos concluir que a segunda desprotonação ocorre muito pouco. O íon HPO_4^{2-} é pouquíssimo desprotonado, muito pequeno para ser mostrado em um diagrama, e nossa hipótese de que a concentração de H_3O^+ não é afetada pela terceira desprotonação é justificada.

Teste 11.17A Calcule as concentrações de todos os solutos de uma solução 0,20 M de H_2S(aq).

[***Resposta:*** Com as concentrações em mol·L^{-1}: H_2S, 0,20; HS^-, $1,6 \times 10^{-4}$; H_3O^+, $1,6 \times 10^{-4}$; OH^-, $6,2 \times 10^{-11}$; S^{2-}, $7,1 \times 10^{-15}$]

Teste 11.17B A glicina protonada ($^+NH_3CH_2COOH$) é um ácido diprótico com $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10}$. Calcule as concentrações de todos os solutos em uma solução 0,50 M de $NH_3CH_2COOHCl$(aq).

As concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico podem ser calculadas imaginando-se que as espécies presentes em pequenas quantidades não afetam as concentrações das espécies presentes em grandes quantidades.

11.17 Composição e pH

Às vezes é necessário saber como as concentrações dos íons de uma solução de um ácido poliprótico variam de acordo com o pH. Essa informação é particularmente importante no estudo das águas naturais, como as de rios e lagos (Quadro 11.1). Por exemplo, se estivermos examinando o ácido carbônico na água da chuva, poderemos esperar que, em pH baixo, a espécie totalmente protonada (H_2CO_3) predomine. Já em pH alto, podemos esperar que a espécie completamente desprotonada (CO_3^{2-}) predomine, e que em pH intermediário, a espécie intermediária (HCO_3^-, neste caso) predomine (Fig. 11.21). Podemos verificar quantitativamente essas expectativas.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para mostrar como as concentrações das espécies presentes em uma solução variam de acordo com o pH, usaremos, como exemplo, o sistema do ácido carbônico. Considere os seguintes equilíbrios de transferência de prótons:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Podemos expressar a composição da solução em termos da fração, $f(X)$, de cada espécie X presente, em que X pode ser H_2CO_3, HCO_3^- ou CO_3^{2-}, e

$$f(X) = \frac{[X]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

QUADRO 11.1 O que isso tem a ver com... o meio ambiente?

Chuva ácida e o poço genético

O impacto humano no ambiente afeta muitas áreas da nossa vida e do nosso futuro. Um exemplo é o efeito da chuva ácida sobre a *biodiversidade*, a diversidade das coisas vivas. Nos campos que se estendem pelas áreas centrais da América do Norte e da Ásia, evoluíram plantas nativas capazes de sobreviver em solo seco e pobre em nitrogênio. Ao estudar as plantas desses campos, os cientistas esperam criar plantas comestíveis que servirão como fonte de alimentos em tempos de seca. Entretanto, a chuva ácida está colocando essas plantas em perigo de extinção.

A grama do oeste, gama, é uma planta dos campos que produz sementes ricas em proteínas. Ela é objeto de pesquisa em agricultura sustentável porque produz sementes em abundância e é uma planta perene, resistente à seca.

A chuva ácida é um fenômeno regional. As áreas de cores diferentes do mapa abaixo indicam valores de pH constantes das chuvas. Observe que o pH da chuva decresce na direção do vento (geralmente, a leste) a partir de áreas altamente povoadas. O baixo pH das áreas densamente industrializadas e povoadas é causado pela acidez do dióxido de enxofre, SO_2, e dos óxidos de nitrogênio, NO e NO_2.

A chuva que não foi afetada pelas atividades humanas contém principalmente ácidos fracos e tem pH 5,7. O ácido mais importante presente é o ácido carbônico, H_2CO_3, formado quando o dióxido de carbono da atmosfera dissolve na água. Os principais poluentes da chuva ácida são ácidos fortes que provêm das atividades humanas. O nitrogênio e o oxigênio da atmosfera podem reagir para formar NO, mas a reação endotérmica só é espontânea em temperaturas elevadas, como nos motores de combustão interna dos automóveis e centrais elétricas.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

O óxido nítrico, NO, não é muito solúvel em água, mas pode ser oxidado no ar para formar dióxido de nitrogênio:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

O NO_2 reage com a água, formando ácido nítrico e óxido nítrico:

$$3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_3O^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + NO(g)$$

Os conversores catalíticos, agora usados nos automóveis, podem reduzir o NO ao inofensivo N_2. Eles são obrigatórios nos Estados Unidos para todos os carros e caminhões novos (veja a Seção 14.15).

É útil expressar $f(X)$ em termos da razão entre cada espécie e a espécie intermediária HCO_3^-. Por isso, dividimos o numerador e o denominador por $[HCO_3^-]$ para obter

$$f(X) = \frac{[X]/[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]/[HCO_3^-] + 1 + [CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]}$$

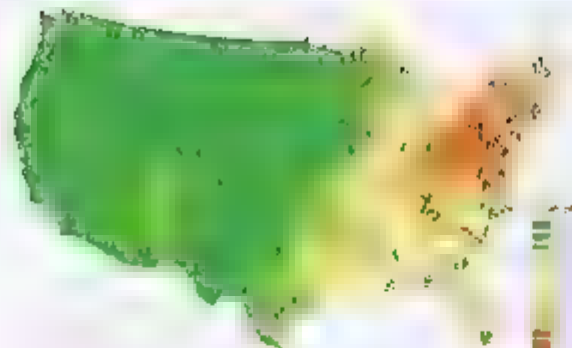
As três razões de concentrações podem ser escritas em termos da concentração do íon hidrônio. Rearranjando as expressões das primeira e segunda constantes de acidez:

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} \qquad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}$$

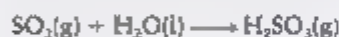
substituindo na expressão de $f(X)$ e rearranjando, temos:

$$f(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$f(HCO_3^-) = \frac{[H_3O^+]K_{a1}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$f(CO_3^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

A precipitação na América do Norte fica gradualmente mais ácida do oeste para o leste, especialmente nas áreas industrializadas do nordeste dos Estados Unidos. Essa chuva ácida pode ser resultante da liberação de óxidos de nitrogênio e enxofre na atmosfera. As cores e números (veja a chave) indicam o pH medido em laboratórios de campo em 2007. Mapas adicionais podem ser encontrados no *site* do National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network http://nadp.sws.uiuc.edu/isopleths/annualmaps.asp.

O dióxido de enxofre é produzido como subproduto da queima de combustíveis fósseis. Ele pode se combinar diretamente com a água para formar ácido sulfuroso, um ácido fraco:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(g)$$

Alternativamente, na presença de matéria particulada e aerossóis, o dióxido de enxofre pode reagir com o oxigênio da atmosfera para formar trióxido de enxofre, que, por sua vez, forma, em água, o ácido sulfúrico:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

A chuva ácida afeta as plantas ao mudar as condições do solo. Por exemplo, o ácido nítrico deposita nitratos, que fertilizam a terra. Os nitratos possibilitam o crescimento de ervas daninhas, como as falsas gramíneas, que substituem as espécies valiosas dos campos. Se essas espécies se extinguirem, seu material genético não estará mais disponível para a pesquisa em agricultura.

A pesquisa sobre a poluição do ar é complexa. Florestas e campos cobrem vastas áreas, e a interferência dos poluentes regionais é tão sutil que podem se passar anos para que todo o estresse ambiental seja entendido. Entretanto, os controles já estabelecidos estão começando a reduzir a acidez da chuva na América do Norte e na Europa. Esses controles ajudarão a manter a qualidade de vida sem a perda de nossa preciosa herança de plantas nativas. Nós podemos ajudar usando menos os automóveis e mais as bicicletas, ou usando os transportes públicos, quando possível.

Exercício relacionado: 11.137

Leitura complementar: J.P. Grime, "Biodiversity and ecosystem function: The debate deepens," *Science*, vol. 277, 1997, pp. 1260-1261. T. Larssen et al. "Acid rain in China," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, 2006, pp. 418-425. J. Krajcik, "Acid rain: Long-term data show lingering effects from acid rain," *Science*, vol. 13, April 13, 2001, pp. 195-196. US Environment Protection Agency, "Acid rain," http://www.epa.gov/acidrain/. US Geological Service "Acid rain, atmospheric deposition, and precipitation chemistry," http://bqs.usgs.gov/acidrain/. Environment Canada, "Acid rain," http://www.ec.gc.ca/acidrain/.

Encontramos expressões para as frações, *f*, das espécies em solução do ácido carbônico. Elas podem ser generalizadas para qualquer ácido diprótico H_2A:

$$f(H_2A) = \frac{[H_3O^+]^2}{H} \qquad f(HA^-) = \frac{[H_3O^+]K_{a1}}{H} \qquad f(A^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{H} \qquad (15a)$$

em que

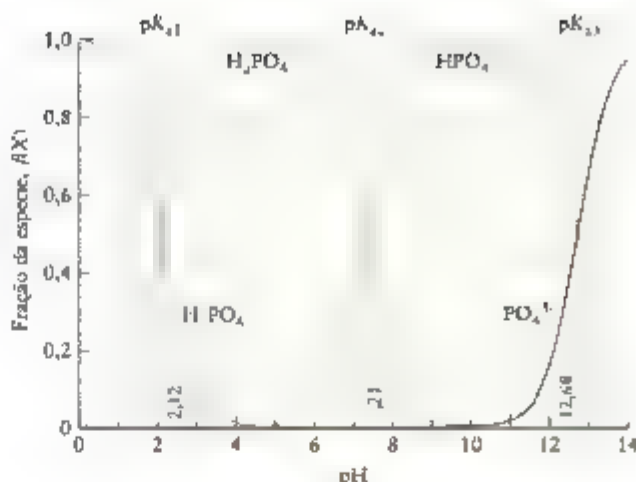
$$H = [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \qquad (15b)$$

O que essas equações nos dizem? Em pH elevado, a concentração de íons hidrônio é muito baixa e, portanto, os numeradores em $f(H_2A)$ e $f(HA^-)$ são muito pequenos, logo essas espécies estão em abundância muito pequena, como esperado. Quando o pH é baixo, a concentração de íons hidrônio é alta e, portanto, o numerador em $f(H_2A)$ é grande, e esta espécie predomina.

A forma das curvas preditas pela equação 15 são mostradas para H_2CO_3 na Fig. 11.21. Podemos ver que $f(HCO_3^-) \approx 1$ em pH intermediário. O valor máximo de $f(HCO_3^-)$ ocorre em

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Observe que a forma totalmente protonada (H_2CO_3) predomina quando $pH < pK_{a1}$ e a forma totalmente desprotonada (CO_3^{2-}), quando $pH > pK_{a2}$. Cálculos semelhantes podem ser feitos para sais de ácidos tripróticos em água (Fig. 11.22).

FIGURA 11.22 A composição fracionária das espécies do ácido fosfórico em função do pH. Como na Figura 11.21, quanto mais totalmente protonada a espécie, menor o pH na qual ela é predominante.

Ponto para pensar: As expressões da Eq. 15 têm simetria. Será que você pode identificá-la e usá-la para escrever as expressões correspondentes para um ácido triprótico?

A fração de espécies desprotonadas aumenta quando o pH aumenta, como resumido nas Figs. 11.21 e 11.22.

AUTOPROTÓLISE E pH

Suponha que tivéssemos de estimar o pH de uma solução 1×10^{-8} M de HCl(aq). Se usássemos as técnicas do Exemplo 10.3 para calcular o pH a partir da concentração do ácido inicial, encontraríamos um pH igual a 8. Esse valor, entretanto, é absurdo, porque ele está além da neutralidade, do lado básico, ainda que HCl seja um ácido! O erro origina-se no fato de que existem duas fontes de íons hidrônio, mas só consideramos uma. Em concentrações muito baixas de ácido, o fornecimento de íons hidrônio pela autoprotólise da água é comparável ao proveniente da concentração muito baixa de HCl e ambos devem ser levados em conta. As duas próximas seções mostram como incluir a autoprotólise, primeiro para os ácidos e bases fortes e, depois, para os fracos.

11.18 Soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes

Só temos de incluir a contribuição da autoprotólise para o pH quando a concentração de ácido ou base forte for inferior a 10^{-6} mol·L^{-1}. Para calcular o pH, nesses casos, é preciso incluir todas as espécies em solução. Como exemplo, examinemos uma solução de HCl, um ácido forte. Além da água, as espécies presentes são H_3O^+, OH^- e Cl^-. Existem três concentrações desconhecidas. Para encontrá-las, são necessárias três equações.

Se um íon tem carga dupla multiplicamos sua concentração por 2 na equação de balanço de carga. Se a carga for três, multiplicamos a concentração por 3.

A primeira equação leva em consideração o **balanço de cargas**, isto é, a necessidade de que a solução seja eletricamente neutra. Em outras palavras, as concentrações de cátions e ânions devem ser iguais. Como só existe um tipo de cátion, H_3O^+, a concentração de íons H_3O^+ deve ser igual à soma das concentrações dos ânions Cl^- e OH^-. A relação do balanço de cargas $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ indica que

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$$

A segunda equação leva em conta o **balanço material**, o fato de que todo o soluto adicionado deve ser explicado, ainda que ele esteja presente na forma de íons. Neste exemplo, o balanço material mostra que a concentração de íons Cl^- é igual à concentração do HCl adicionado inicialmente (todas as moléculas de HCl estão desprotonadas). Se anotarmos o valor numérico desta concentração inicial como $[HCl]_{inicial}$, a relação do balanço material é $[Cl^-] = [HCl]_{inicial}$. Podemos combinar essa relação com a equação anterior e escrever

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [HCl]_{inicial}$$

A terceira equação é a constante de autoprotólise, K_w (Eq. 1). Substituindo a expressão precedente para $[OH^-]$ na expressão de K_w:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H_3O^+]([H_3O^+] - [HCl]_{inicial})$$

e rearranjando essa expressão em uma equação de segundo grau:

$$[H_3O^+]^2 - [HCl]_{inicial}[H_3O^+] - K_w = 0 \qquad (16)$$

Como vimos no Exemplo 11.4, é possível usar a fórmula da solução da equação de segundo grau para resolvê-la e obter a concentração de íons hidrônio.

Vejamos, agora, uma solução muito diluída de uma base forte, como NaOH. Além da água, as espécies em solução são Na^+, OH^- e H_3O^+. Como fizemos para HCl, podemos escrever as três equações que relacionam as concentrações desses íons, usando o balanço de cargas, o balanço material e a constante de autoprotólise. Como os cátions presentes são os íons hidrônio e os íons sódio, a relação de balanço de carga é

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

A concentração de íons sódio é igual à concentração inicial de NaOH, $[NaOH]_{inicial}$, logo, a relação de balanço material é $[Na^+] = [NaOH]_{inicial}$. Tem-se, portanto, que

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [NaOH]_{inicial}$$

A constante de autoprotólise torna-se

$$K_w = [H_3O^+]([H_3O^+] + [NaOH]_{inicial}) \qquad (17)$$

A concentração de íons hidrônio pode ser obtida resolvendo-se esta equação de segundo grau.

EXEMPLO 11.14

Estimativa do pH de uma solução muito diluída de ácido forte

Qual é o pH de uma solução $8,0 \times 10^{-8}$ M de HCl(aq)?

Antecipe Embora esteja muito diluído, é um ácido e devemos esperar um pH ligeiramente inferior a 7.

PLANEJE Faça $[HCl]_{inicial} = 8,0 \times 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$ e $[H_3O^+] = x$ e substitua os valores na Eq. 16.

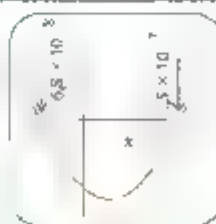
RESOLVA

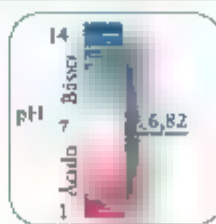
A partir de $[H_3O^+]^2 - [HCl]_{inicial}[H_3O^+] - K_w = 0$,

$$x^2 - (8,0 \times 10^{-8})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$$

Da solução da equação de segundo grau,

$$x = \frac{(8,0 \times 10^{-8}) \pm \sqrt{(8,0 \times 10^{-8})^2 + 4(1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$

$$= 1,5 \times 10^{-7} \text{ ou } -6,8 \times 10^{-8}$$

Rejeite a raiz negativa e use $pH = -\log x$.

$$pH = -\log(1,5 \times 10^{-7}) = 6,82$$

Continua

Avalie Como esperado, o pH é ligeiramente inferior a 7.

Teste 11.18A Qual é o pH de uma solução $1,0 \times 10^{-7}$ M de $HNO_3(aq)$?

[*Resposta*: 6,79]

Teste 11.18B Qual é o pH de uma solução $2,0 \times 10^{-7}$ M de NaOH(aq)?

Em soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes, o pH é significativamente afetado pela autoprotólise da água. O pH é determinado pela resolução de três equações simultâneas: a expressão de K_w, a equação do balanço de cargas, e a equação do balanço material.

11.19 Soluções muito diluídas de ácidos fracos

A autoprotólise também contribui para o pH de soluções muito diluídas de ácidos fracos. Alguns ácidos, como o ácido hipoiodoso, HIO, são tão fracos e são tão pouco desprotonados que a autoprotólise da água quase sempre contribui significativamente para o pH. Para encontrar o pH dessas soluções, temos de levar em conta a autoprotólise da água.

COMO FAZEMOS ISSO?

O cálculo do pH de soluções muito diluídas de um ácido fraco, HA, é semelhante ao dos ácidos fortes descrito na Seção 11.18. Ele se baseia no fato de que, além da água, existem quatro espécies em solução, ou seja, HA, A^-, H_3O^+ e OH^-. Como existem quatro desconhecidos, precisamos de quatro equações para encontrar suas concentrações. Duas relações que podem ser usadas são a constante de autoprotólise da água e a constante de acidez do ácido HA.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

O balanço de cargas fornece uma terceira equação:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

O balanço material dá a quarta equação: a concentração total de grupos A (por exemplo, átomos de F, se o ácido adicionado for HF) deve ser igual à concentração inicial do ácido:

$$[HA]_{inicial} = [HA] + [A^-]$$

Para encontrar uma expressão para a concentração de íons hidrônio em termos da concentração inicial do ácido, usamos a relação do balanço de cargas para expressar a concentração de A^- em termos de $[H_3O^+]$:

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Então, expressamos $[OH^-]$ em termos da concentração de íons hidrônio usando a equação da autoprotólise:

$$[A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Ao substituir essa expressão na equação do balanço material, temos

$$[HA] = [HA]_{inicial} - [A^-] = [HA]_{inicial} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$$

$$= [HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Agora, substituímos as expressões de [HA] e $[A^-]$ em K_a para obter

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left([H_3O^+] - \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}}$$

A expressão que acabamos de derivar intimida um pouco, mas ela pode ser simplificada quando se leva em conta as condições experimentais empregadas. Por exemplo, em muitas soluções de ácidos fracos, a concentração de íons hidrônio é $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (isto é, pH < 6). Nessas condições, $K_w/[H_3O^+] < 10^{-8}$, e esse termo pode ser ignorado no numerador e no denominador:

Lembre-se de que $[H_3O^+]$ é, na realidade, $[H_3O^+]/c°$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+]} \quad (18a)$$

Entretanto, quando o ácido é tão diluído ou tão fraco que $[H_3O^+] \leq 10^{-6}$ (isto é, quando o pH fica entre 6 e 7), temos de resolver a expressão completa para K_a, que pode ser rearranjada a

$$[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_w + K_a[HA]_{inicial})[H_3O^+] - K_aK_w = 0 \quad (18b)$$

Essa é uma equação cúbica em $[H_3O^+]$. Para resolvê-la, o melhor é usar uma calculadora gráfica ou um *software* matemático, como o do *site* deste livro.

EXEMPLO 11.15

Estimar o pH de uma solução diluída de um ácido fraco em água

Use a Eq. 18b para estimar o pH de uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de fenol em água.

Antecipe O fenol, C_6H_5OH, é um ácido fraco, logo, esperamos pH < 7. Como a solução está muito diluída, o pH será ligeiramente menor do que 7.

PLANEJE Como a Eq. 18b é complicada, encontre primeiro os valores numéricos do terceiro e do quarto termos. Para simplificar, use $x = [H_3O^+]$.

RESOLVA

Encontre o K_a do fenol na Tabela 11.1.

$$K_a = 1{,}3 \times 10^{-10}$$

Avalie $K_w + K_a[HA]_{inicial}$.

$$K_w + K_a[HA]_{inicial} = 1{,}0 \times 10^{-14} + (1{,}3 \times 10^{-10}) \times (1{,}0 \times 10^{-4}) = 2{,}3 \times 10^{-14}$$

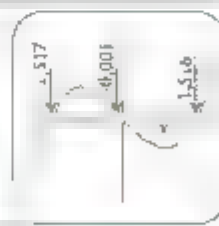
Avalie K_aK_w.

$$K_aK_w = (1{,}3 \times 10^{-10}) \times (1{,}0 \times 10^{-14}) = 1{,}3 \times 10^{-24}$$

Substitua os valores na Eq. 18b com $[H_3O^+] = x$.

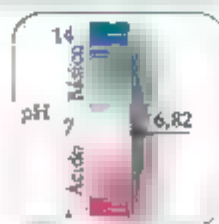
$$x^3 + (1{,}3 \times 10^{-10})x^2 - (2{,}3 \times 10^{-14})x - (1{,}3 \times 10^{-24}) = 0$$

Para simplificar os coeficientes, podemos escrever $x = y \times 10^{-7}$ e dividir a equação resultante por 10^{-21}.

$$y^3 + 0{,}0013y^2 - 2{,}3y - 0{,}0013 = 0$$

Encontre a raiz positiva.

A única raiz positiva é y = 1,516; logo, $x = 1{,}5 \times 10^{-7}$.

De $pH = -\log[H_3O^+]$ e $[H_3O^+] = x$,

$$pH = -\log(1{,}5 \times 10^{-7}) = 6{,}82$$

Continua →

Avalie Como esperado, o pH é ligeiramente inferior a 7.

Teste 11.19A Use a Eq. 18b e as informações da Tabela 11.1 para estimar o pH de uma solução $2{,}0 \times 10^{-4}$ M de HCN(aq).

[*Resposta*: 6,48]

Teste 11.19B Use a Eq. 18b e as informações da Tabela 11.1 para estimar o pH de uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de HIO(aq).

Em soluções de ácidos muito fracos em água, a autoprotólise da água deve ser levada em conta se a concentração de íons hidrônio for inferior a 10^{-6} mol·L^{-1}. As expressões de K_a e K_w são combinadas com as equações do balanço de cargas e do balanço material para o cálculo do pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Escrever as fórmulas de ácidos e bases conjugados (Exemplo 11.1).
- ❑ 2 Identificar os ácidos e as bases de Brønsted e de Lewis em uma reação química (Teste 11.2).
- ❑ 3 Calcular as concentrações dos íons de uma solução de ácido ou base forte (Exemplo 11.2).
- ❑ 4 Calcular o pH e o pOH de uma solução de ácido ou base forte (Exemplo 11.3 e Seção 11.6).
- ❑ 5 Calcular a concentração de H_3O^+ em uma solução a partir do pH (Exemplo 11.4).
- ❑ 6 Mostrar como o K_a e o pK_a de um ácido estão relacionados com o K_b e o pK_b da base conjugada (Seção 11.8).
- ❑ 7 Usar os valores de K_a para prever as forças relativas de dois ácidos ou de duas bases (Exemplo 11.5).
- ❑ 8 Predizer as forças relativas de ácidos a partir das estruturas moleculares (Exemplo 11.6).
- ❑ 9 Calcular o pH e a percentagem de desprotonação de um ácido fraco (Caixa de Ferramentas 11.1 e Exemplo 11.7).
- ❑ 10 Calcular o valor de K_a de uma solução de um ácido fraco (Exemplo 11.8).
- ❑ 11 Calcular o pH e a percentagem de protonação de uma base fraca (Caixa de Ferramentas 11.2 e Exemplo 11.9).
- ❑ 12 Calcular o pH de uma solução de eletrólito (Exemplos 11.10 e 11.11).
- ❑ 13 Calcular o pH de uma solução de ácido poliprótico (Seção 11.14 e Exemplo 11.13).
- ❑ 14 Estimar o pH de uma solução de um sal anfiprótico (Exemplo 11.12).
- ❑ 15 Calcular as concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico (Caixa de Ferramentas 11.3 e Exemplo 11.13).
- ❑ 16 Encontrar o pH de uma solução de ácido ou base fortes, em água, tão diluída que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH (Exemplo 11.14).
- ❑ 17 Encontrar o pH de uma solução de ácido fraco, em água, em que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH (Exemplo 11.15).

EXERCÍCIOS

Reações de transferência de prótons

11.1 Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de (a) CH_3NH_2 (metilamina); (b) hidrazina, NH_2NH_2; (c) HCO_3^-, e das bases conjugadas de (d) HCO_3^-, (e) C_6H_5OH (fenol), (f) CH_3COOH.

11.2 Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de (a) $C_2O_4^{2-}$, o íon oxalato; (b) $C_6H_5NH_2$ (anilina); (c) NH_2OH, hidroxilamina; e das bases conjugadas de (d) H_2O_2, peróxido de hidrogênio, (e) HNO_2, (f) $HCrO_4^-$.

11.3 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons dos seguintes ácidos em água e identifique os pares ácido-base conjugados: (a) H_2SO_4; (b) $C_6H_5NH_3^+$ (íon anilínio); (c) $H_2PO_4^-$; (d) HCOOH (ácido fórmico); (e) $NH_2NH_3^+$ (íon hidrazínio).

11.4 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons das seguintes bases em água e identifique os pares ácido-base conjugados: (a) CN^-; (b) NH_2NH_2 (hidrazina); (c) CO_3^{2-}; (d) HPO_4^{2-}; (e) $CO(NH_2)_2$ (ureia).

11.5 Identifique (a) o ácido e a base de Brønsted e (b) a base e o ácido conjugado formado na seguinte reação:

$$HNO_3(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_3^-(aq) + H_2PO_4^-(aq).$$

11.6 Identifique (a) o ácido e a base de Brønsted na seguinte reação e (b) a base e o ácido conjugado formado:

$$HSO_4^-(aq) + CH_3NH_3^+(aq) \rightleftharpoons H_2SO_4(aq) + CH_3NH_2(aq)$$

11.7 Abaixo, estão os modelos moleculares de dois oxoácidos. Escreva o nome de cada ácido e desenhe o modelo de sua base conjugada. (Vermelho = O, cinza claro = H, verde = Cl, azul = N.)

11.8 Abaixo, estão os modelos moleculares de dois oxoácidos. Escreva o nome de cada ácido e desenhe o modelo de sua base conjugada. (Vermelho = O, cinza claro = H, verde = Cl, azul = N.)

11.9 Quais das seguintes reações podem ser classificadas como reações entre ácidos e bases de Brønsted? Naquelas que puderem ser classificadas desta maneira, identifique o ácido e a base. (*Sugestão:* Pode ser útil escrever as equações iônicas simplificadas.)

(a) $NH_4I(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + H_3O^+(aq) + I^-(aq)$

(b) $NH_4I(s) \xrightarrow{\Delta} NH_3(g) + HI(g)$

(c) $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow CH_3CONH_2(aq) + H_2O(l)$

(d) $NH_4I(am) + KNH_2(am) \longrightarrow KI(am) + 2\ NH_3(l)$ (Nota: "am" indica que o solvente é amônia líquida.)

11.10 Quais das seguintes reações podem ser classificadas como reações entre ácidos e bases de Brønsted? Naquelas que puderem ser classificadas dessa maneira, identifique o ácido e a base. (*Sugestão:* Pode ser útil escrever as equações iônicas simplificadas.)

(a) $KOH(aq) + CH_3I(aq) \longrightarrow CH_3OH(aq) + KI(aq)$

(b) $AgNO_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3(aq)$

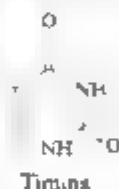
(c) $2\ NaHCO_3(am) + 2\ NH_3(l) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + (NH_4)_2CO_3(am)$ (Nota: "am" indica que o solvente é amônia líquida.)

(d) $H_2S(aq) + Na_2S(s) \longrightarrow 2\ NaHS(aq)$

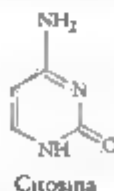
11.11 Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) HCO_3^-; (b) HPO_4^{2-}. Identifique, em cada equilíbrio, os pares ácido-base conjugados.

11.12 Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) $H_2PO_4^-$; (b) NH_3. Identifique, em cada equilíbrio, os pares ácido-base conjugados.

11.13 As duas fitas do ácido nucleico DNA são mantidas juntas por quatro bases orgânicas. A estrutura de uma dessas bases, timina, é mostrada abaixo. (a) Quantos prótons pode esta base aceitar? (b) Desenhe a estrutura de cada ácido conjugado que pode se formar. (c) Marque com um asterisco as estruturas que podem ter comportamento anfiprótico em água.

Timina

11.14 As duas fitas do ácido nucleico DNA são mantidas juntas por quatro bases orgânicas. A estrutura de uma dessas bases, citosina, é mostrada abaixo. (a) Quantos prótons pode esta base aceitar? (b) Desenhe a estrutura de cada ácido conjugado que pode se formar. (c) Marque com um asterisco as estruturas que podem se comportar como anfiprótico em água.

NH_2 N NH O

Citosina

Ácidos e bases de Lewis

11.15 Desenhe a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies e identifique-as como ácido ou base de Lewis: (a) NH_3; (b) BF_3; (c) Ag^+; (d) F^-; (e) H^-.

11.16 Desenhe a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies e identifique-as como ácido ou base de Lewis: (a) H^+; (b) Al^{3+}; (c) CN^-; (d) NO_2^-; (e) CH_3O^- (o átomo de C é o átomo central).

11.17 Escreva a estrutura de Lewis de cada reagente, identifique o ácido e a base de Lewis e escreva a estrutura de Lewis do produto (um complexo) para as seguintes reações entre ácidos e bases de Lewis:

(a) $PF_5 + F^- \longrightarrow$

(b) $Cl^- + SO_2 \longrightarrow$

11.18 Escreva a estrutura de Lewis de cada reagente, identifique o ácido e a base de Lewis e escreva a estrutura de Lewis do produto (um complexo) para as seguintes reações entre ácidos e bases de Lewis:

(a) $F^- + BrF_3 \longrightarrow$

(b) $FeCl_3 + Cl^- \longrightarrow$

11.19 Diga se os seguintes óxidos são ácidos, básicos ou anfóteros: (a) BaO; (b) SO_3; (c) As_2O_3; (d) Bi_2O_3.

11.20 Diga se os seguintes óxidos são ácidos, básicos ou anfóteros: (a) SO_2; (b) CaO; (c) P_4O_{10}; (d) TeO_3.

Ácidos e bases fortes

11.21 A concentração de HCl no ácido clorídrico foi reduzida a 12% de seu valor inicial por diluição. Qual é a diferença de pH entre as duas soluções?

11.22 A concentração de $Ca(OH)_2$ em uma solução em água foi reduzida a 5,2% de seu valor inicial por diluição. Qual é a diferença de pH entre as duas soluções?

11.23 Calcule a molaridade de OH^- em soluções com as seguintes concentrações de H_3O^+: (a) 0,020 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $1,0 \times 10^{-5}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (c) 3,1 $mmol{\cdot}L^{-1}$.

11.24 Estime a molaridade de H_3O^+ em soluções com as seguintes concentrações de OH^-: (a) 0,024 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $4,5 \times 10^{-5}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (c) 1,60 $mmol{\cdot}L^{-1}$.

11.25 O valor de K_w da água na temperatura do corpo (37°C) é $2,1 \times 10^{-14}$. (a) Qual é a molaridade dos íons H_3O^+ e o pH da água neutra, em 37°C? (b) Qual é a molaridade de OH^- na água neutra, em 37°C?

11.26 A concentração de íons H_3O^+ no ponto de congelamento da água é $3,9 \times 10^{-8}$ $mol{\cdot}L^{-1}$. (a) Calcule K_w e pK_w, em 0°C. (b) Qual é o pH da água neutra, em 0°C?

11.27 Calcule a molaridade inicial de $Ba(OH)_2$ e as molaridades de Ba^{2+}, OH^- e H_3O^+ em 0,100 L de uma solução em água que contém 0,43 g de $Ba(OH)_2$.

11.28 Calcule a molaridade inicial de KNH_2 e as molaridades de K^+, NH_2^-, OH^- e H_3O^+ em 0,250 L de uma solução, em água, que contém 0,60 g de KNH_2.

11.29 Um técnico de laboratório descuidado quer preparar 200,0 mL de uma solução 0,025 M de HCl(aq), mas usa um balão volumétrico de 250,0 mL. (a) Qual seria o pH da solução desejada? (b) Qual foi o pH da solução efetivamente preparada?

11.30 Um técnico de laboratório descuidado prepara 300,0 mL de uma solução 0,0175 M de KOH(aq) e pipeta 25,0 mL da solução em um béquer. O béquer fica em um ambiente aquecido por dois dias, antes do uso, e nesse tempo parte da água evapora e o volume se reduz a 18,0 mL. (a) Qual seria o pH da solução inicialmente preparada? (b) Qual foi o pH da solução após a evaporação?

11.31 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de pesquisas de uma empresa de alimentos. Converta os seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+: (a) 3,3 (o pH do

suco de laranja azedo); (b) 6,7 (o pH de uma amostra de saliva); (c) 4,4 (o pH da cerveja); (d) 5,3 (o pH de uma amostra de café).

11.32 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de um hospital. Converta cada um dos seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+: (a) 4,8 (o pH de uma amostra de urina); (b) 0,7 (o pH de uma amostra de suco gástrico); (c) 7,4 (o pH do sangue); (d) 8,1 (o pH das secreções pancreáticas exócrinas).

11.33 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções de ácido ou base forte em água: (a) 0,0146 M de HNO_3(aq); (b) 0,11 M de HCl(aq); (c) 0,0092 M de $Ba(OH)_2$(aq); (d) 200 mL de uma solução 0,175 M de KOH(aq) após dissolução até 500 mL; (e) 13,6 mg de NaOH dissolvido em 0,350 L de solução; (f) 75,0 mL de $3,5 \times 10^{-4}$ M de HBr(aq) depois de dissolução até 0,500 L.

11.34 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções de ácido ou base forte em água: (a) 0,0356 M de HI(aq); (b) 0,0725 M de HCl(aq); (c) $3,46 \times 10^{-3}$ M de $Ba(OH)_2$(aq); (d) 10,9 mg de KOH dissolvidos em 10,0 mL de solução; (e) 10,0 mL de uma solução 5,00 M de NaOH(aq) após dissolução até 2,50 L; (f) 5,0 mL de $3,5 \times 10^{-4}$ M de HClO4(aq) depois de dissolução até 25,0 mL.

11.35 Um estudante colocou Na_2O sólido em um balão volumétrico de 200,0 mL, que foi então enchido com água, resultando em 200,0 mL de uma solução de NaOH. 5,00 mL desta solução foram, então, transferidos para outro balão volumétrico e diluídos até 500,0 mL. O pH da solução diluída é 13,25. Qual é a concentração de íon hidróxido (a) na solução diluída? (b) na solução original? (c) Que massa de Na_2O foi colocada no primeiro balão?

11.36 Um estudante colocou K_2O sólido em um balão volumétrico de 500,0 mL, que foi então enchido com água, resultando em 500,0 mL de uma solução de KOH. 10,0 mL desta solução foram, então, transferidos para outro balão volumétrico e diluídos até 300,0 mL. O pH da solução diluída é 14,12. Qual é a concentração de íon hidróxido (a) na solução diluída? (b) na solução original? (c) Que massa de K_2O foi colocada no primeiro balão?

Ácidos e bases fracas

11.37 Dê os valores de K_a dos seguintes ácidos: (a) ácido fosfórico, H_3PO_4, $pK_{a1} = 2,12$; (b) ácido fosforoso, H_3PO_3, $pK_{a1} = 2,00$; (c) ácido selenoso, H_2SeO_3, $pK_{a1} = 2,46$; (d) íon hidrogenosselenato, $HSeO_4^-$, $pK_{a2} = 1,92$. (e) Liste os ácidos em ordem crescente de força.

11.38 Dê os valores de pK_b das seguintes bases: (a) amônia, NH_3, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; (b) amônia deuterada, ND_3, $K_b = 1,1 \times 10^{-5}$; (c) hidrazina, NH_2NH_2, $K_b = 1,7 \times 10^{-6}$; (d) hidroxilamina, NH_2OH, $K_b = 1,1 \times 10^{-8}$. (e) Liste as bases em ordem crescente de força.

11.39 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons de cada um dos seguintes ácidos fracos e dê a expressão da constante de acidez K_a. Identifique a base conjugada, escreva a equação apropriada para a transferência de prótons e escreva a expressão da constante de basicidade K_b. (a) $HClO_2$, (b) HCN, (c) C_6H_5OH.

11.40 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons de cada uma das seguintes bases fracas e dê a expressão da constante de basicidade K_b. Identifique o ácido conjugado, escreva a equação apropriada para a transferência de prótons e escreve a expressão da constante de acidez K_a. (a) $(CH_3)_2NH$ (dimetilamina); (b) $C_{14}H_{10}N_2$ (nicotina); (c) $C_6H_5NH_2$ (anilina).

11.41 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HNO_2, $HClO_2$, NH_3OH^+, $(CH_3)_2NH_2^+$.

11.42 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HCOOH, $(CH_3)_3NH^+$, $N_2H_5^+$, HF.

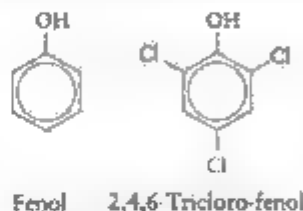
11.43 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar as seguintes bases em ordem crescente de força: F^-, NH_3, $CH_3CO_2^-$, C_5H_5N (piridina).

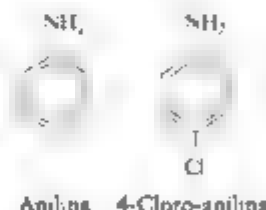
11.44 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar as seguintes bases em ordem crescente de força: CN^-, $(C_2H_5)_3N$, N_2H_4 (hidrazina), BrO^-.

11.45 Especifique, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 11.1, 11.2 e 11.3. (a) $HClO_3$, (b) H_2S; (c) HSO_4^-, (d) $CH_3NH_3^+$, (e) HCO_3^-, (f) HNO_3, (g) CH_4.

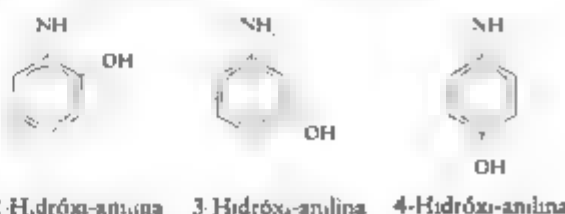
11.46 Especifique, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 11.1, 11.2 e 11.3. (a) O^{2-}; (b) Br^-; (c) HSO_4^-; (d) HCO_3^-; (e) CH_3NH_2, (f) H_2, (g) CH_3^-.

11.47 Os valores de K_a do fenol e do 2,4,6-tricloro-fenol (veja as estruturas a seguir) são $1,3 \times 10^{-10}$ e $1,0 \times 10^{-6}$, respectivamente. Qual é o ácido mais forte? Explique a diferença de acidez.

Fenol 2,4,6-Tricloro-fenol

11.48 O valor de pK_b da anilina é 9,37 e o da 4-cloro-anilina é 9,85 (veja as estruturas a seguir). Qual é a base mais forte? Explique a diferença de basicidade.

Anilina 4-Cloro-anilina

11.49 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força, usando os valores de pK_a dos ácidos conjugados que estão entre parênteses: (a) amônia (9,26); (b) metilamina (10,56); (c) etilamina (10,81); (d) anilina (4,63) (veja o Exercício 11.48). Existe uma tendência simples na basicidade?

11.50 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força usando os valores de pK_a dos ácidos conjugados que estão entre parênteses: (a) anilina (4,63) (veja o Exercício 11.48); (b) 2-hidróxi-anilina (4,72); (c) 3-hidróxi-anilina (4,17); (d) 4-hidróxi-anilina (5,47). Existe uma tendência simples na basicidade?

2-Hidróxi-anilina 3-Hidróxi-anilina 4-Hidróxi-anilina

11.51 O pK_a de HIO(aq) (ácido hipoiodoso) é 10,64 e o de HIO_3(aq) (ácido iódico) é 0,77. Explique a diferença de acidez.

11.52 O pK_a de HClO(aq) (ácido hipocloroso) é 7,53 e o de HBrO(aq) (ácido hipobromoso) é 8,69. Explique a diferença de acidez.

11.53 Determine qual dos ácidos em cada par é o mais forte e explique sua escolha: (a) HF ou HCl; (b) HClO ou $HClO_2$; (c) $HBrO_2$ ou $HClO_2$; (d) $HClO_4$ ou H_3PO_4; (e) HNO_3 ou HNO_2; (f) H_2CO_3 ou H_2GeO_3.

11.54 Determine qual dos ácidos em cada par é o mais forte e explique sua escolha: (a) H_3AsO_4 ou H_3PO_4; (b) $HBrO_3$ ou HBrO; (c) H_3PO_4 ou H_3PO_3; (d) H_2Te ou H_2Se; (e) H_2S ou HCl; (f) HClO ou HIO.

11.55 Sugira uma explicação para a diferença de força entre (a) ácido acético e ácido tricloro-acético; (b) ácido acético e ácido fórmico.

11.56 Sugira uma explicação para a diferença de força entre (a) amônia e metilamina; (b) hidrazina e hidroxilamina.

pH de soluções de ácidos e bases fracos

Utilize as Tabelas 11.1 e 11.2 para encontrar os valores apropriados de K_a e K_b a serem usados nos exercícios seguintes.

11.57 Calcule os valores de pH, pOH e a percentagem de desprotonação das seguintes soluções em água: (a) 0,20 M de CH_3COOH(aq); (b) 0,20 M de CCl_3COOH(aq); (c) 0,20 M de HCOOH(aq). (d) Explique as diferenças de pH levando em conta a estrutura molecular.

11.58 O ácido láctico é produzido nos músculos durante exercícios. Calcule o pH, o pOH e a percentagem de desprotonação das seguintes soluções de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, em água. (a) 0,15 M; (b) $1,5 \times 10^{-3}$ M; (c) $1,5 \times 10^{-5}$ M.

11.59 (a) O valor medido do pH de uma solução 0,10 M de $HClO_2$(aq) é 1,2. Quais são os valores de K_a e pK_a do ácido cloroso? (b) O pH medido de uma solução 0,10 M de propilamina, $C_3H_7NH_2$, em água é 11,86. Quais são os valores de K_b e pK_b da propilamina?

11.60 O pH medido de uma solução 0,015 M de HNO_2(aq) é 2,63. Quais são os valores de K_a e pK_a do ácido nitroso? (b) O pH medido de uma solução 0,10 M de $C_4H_9NH_2$(aq), butilamina, é 12,04. Quais são os valores de K_b e pK_b da butilamina?

11.61 Calcule o pH, o pOH e a percentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções em água: (a) 0,057 M de NH_3(aq); (b) 0,162 M de NH_2OH(aq); (c) 0,35 M de $(CH_3)_3N$(aq); (d) 0,0073 M de codeína, sabendo que o pKa de seu ácido conjugado é 8,21.

11.62 Calcule o pH, o pOH e a percentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções em água: (a) 0,082 M de C_5H_5N(aq), piridina; (b) 0,0103 M de $C_{10}H_{14}N_2$(aq), nicotina; (c) 0,060 M de quinina, sabendo que o pK_a de seu ácido conjugado é 8,52; (d) 0,045 M de estricnina, sabendo que o K_a de seu ácido conjugado é [illegible]

11.63 Encontre as concentrações iniciais dos ácidos ou bases fracos em cada uma das seguintes soluções em água. (a) uma solução de HClO de pH = 4,60; (b) uma solução de hidrazina, NH_2NH_2, de pH = 10,20.

11.64 Encontre as concentrações iniciais dos ácidos ou bases fracos em cada uma das seguintes soluções em água. (a) uma solução de HClO de pH = 5,1, (b) uma solução de piridina, C_5H_5N, de pH = 9,1

11.65 A percentagem de desprotonação do ácido benzoico em uma solução 0,110 M é 2,4%. Quais são o pH da solução e o K_a do ácido benzoico?

11.66 A percentagem de desprotonação do veronal (ácido dietil-barbitúrico) em uma solução 0,020 M em água é 0,14%. Qual é o pH da solução? Qual é o K_a do veronal?

11.67 A percentagem de desprotonação da octilamina (uma base orgânica) em uma solução 0,100 M em água é 6,7%. Qual é o pH da solução? Qual é o K_b da octilamina?

11.68 Uma solução 35,0% em massa de metilamina (CH_3NH_2) em água tem densidade igual a 0,85 $g \cdot cm^{-3}$. (a) Desenhe as estruturas de Lewis da molécula de metilamina e de seu ácido conjugado. (b) Se 50,0 mL dessa solução forem diluídos até 1.000,0 mL, qual é o pH da solução final?

11.69 Escreva a constante de equilíbrio da seguinte reação e calcule o valor de K em 298 K para $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq)$ usando os dados das Tabelas 11.1 e 11.2

11.70 Escreva a constante de equilíbrio da seguinte reação e calcule o valor de K em 298 K para $HIO_3(aq) + NH_2NH_2(aq) \rightleftharpoons NH_2NH_3^+(aq) + IO_3^-(aq)$ usando os dados das Tabelas 11.1 e 11.2.

11.71 Determine se as soluções dos seguintes sais em água têm pH igual, maior ou menor do que 7. Se pH > 7 ou pH < 7, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) NH_4Br; (b) Na_2CO_3; (c) KF; (d) KBr; (e) $AlCl_3$; (f) $Cu(NO_3)_2$

11.72 Determine se as soluções dos seguintes sais em água têm pH igual, maior ou menor do que 7. Se pH > 7 ou pH < 7, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) $K_2C_2O_4$ (oxalato de potássio); (b) $Ca(NO_3)_2$; (c) CH_3NH_3Cl (cloridrato de metilamina); (d) K_3PO_4; (e) $FeCl_3$; (f) C_5H_5NHCl (cloreto de piridínio).

11.73 Coloque as seguintes soluções na ordem crescente de pH: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ M de HCl(aq); (b) 0,20 M de CH_3NH_3Cl(aq); (c) 0,20 M de CH_3COOH(aq); (d) 0,20 M de $C_6H_5NH_2$(aq). Justifique sua escolha.

11.74 Coloque as seguintes soluções na ordem crescente de pH: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ M de NaOH(aq); (b) 0,20 M de $NaNO_3$(aq); (c) 0,20 M de NH_3(aq); (d) 0,20 M de NaCN(aq). Justifique sua escolha.

11.75 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) 0,63 M de $NaCH_3CO_2$(aq); (b) 0,19 M de NH_4Cl(aq); (c) 0,055 M de $AlCl_3$(aq); (d) 0,65 M de KCN(aq).

11.76 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) 0,25 M de CH_3NH_3Cl(aq); (b) 0,13 M de Na_2SO_3(aq); (c) 0,071 M de $FeCl_3$(aq).

11.77 Uma amostra de 15,5 g de CH_3NH_3Cl foi dissolvida em água para preparar 450. mL de solução. Qual é o pH da solução?

11.78 Uma amostra de 7,8 g de $C_6H_5NH_3Cl$ foi dissolvida em água para preparar 350. mL de solução. Determine a percentagem de desprotonação do cátion.

11.79 Durante a análise de um ácido desconhecido, HA, uma solução 0,010 M do sal de sódio do ácido tem pH igual a 10,35. Use a Tabela 11.1 para escrever a fórmula do ácido.

11.80 Durante a análise de uma base desconhecida, B, uma solução 0,10 M do sal nitrato da base tem pH igual a 3,13. Use a Tabela 11.2 para escrever a fórmula da base.

11.81 (a) Uma amostra de 150. mL de uma solução 0,020 M de $NaCH_3CO_2$(aq) foi diluída até 0,500 L. Qual é a concentração de ácido acético no equilíbrio? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 2,16 g de brometo de amônia, NH_4Br, em água para formar 0,400 L de solução?

11.82 (a) Uma amostra de 25,0 mL de uma solução 0,250 M de KCN(aq) foi diluída até 100,0 mL. Qual é a concentração de

ácido cianídrico no equilíbrio? (b) Uma amostra de 1,59 g de $NaHCO_2$ foi dissolvida em água para formar 200,0 mL de solução. Qual é o pH da solução?

11.83 Uma amostra de 3,38 g do sal de sódio da alanina, $NaCH_3CH(NH_2)CO_2$, foi dissolvida em água e a solução diluída até 50,0 mL. O K_{a1} da alanina é $4{,}57 \times 10^{-3}$ e o $K_{a2} = 1{,}30 \times 10^{-10}$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do ânion da alanina. (b) Qual é o pH da solução resultante?

11.84 A droga anfetamina, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$, $K_b = 7{,}8 \times 10^{-4}$, normalmente é comercializada na forma do sal de brometo de hidrogênio, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_3^+Br^-$, porque ela é muito mais estável nessa forma sólida. Determine o pH de uma solução em água preparada a partir de 6,48 g do sal para formar 200,0 mL da solução.

Ácidos e bases polipróticos

Utilize a Tabela 11.9 para obter os valores de K_a necessários para os exercícios seguintes.

11.85 Calcule o pH de uma solução 0,15 M de H_2SO_4(aq), em 25°C.

11.86 Calcule o pH de uma solução 0,010 M de H_2SeO_4(aq), sabendo que K_{a1} é muito grande e $K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-2}$.

11.87 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada: (a) 0,010 M de H_2CO_3(aq), (b) 0,10 M de $(COOH)_2$(aq); (c) 0,20 M de H_2S(aq).

11.88 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada. (a) 0,10 M de H_2S(aq); (b) 0,15 M de $H_2C_4H_4O_6$(aq), ácido tartárico; (c) $1{,}1 \times 10^{-3}$ M de H_2TeO_4(aq), ácido telúrico, para o qual $K_{a1} = 2{,}1 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 6{,}5 \times 10^{-12}$.

11.89 (a) Estime o pH de uma solução (a) 0,15 M de $NaHSO_4$(aq); (b) 0,050 M de $NaHSO_3$(aq).

11.90 (a) Estime o pH de uma solução (a) 0,125 M de $NaHCO_3$(aq); (b) 0,250 M de $KHCO_3$(aq).

11.91 O ácido cítrico, que é extraído de frutas cítricas e do abacaxi, sofre três desprotonações sucessivas com valores de pK_a de 3,14, 5,95 e 6,39. Estime o pH de (a) uma solução 0,15 M de um sal monossódico em água, (b) uma solução 0,075 M de um sal dissódico em água.

11.92 Como o ácido sulfúrico, um certo ácido diprótico, H_2A, é um ácido forte em sua primeira desprotonação e um ácido fraco em sua segunda desprotonação. Uma solução 0,020 M de H_2A(aq) tem pH igual a 1,66. Qual é o valor de K_{a2} deste ácido?

11.93 Calcule as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,0456 M de H_2CO_3(aq).

11.94 Calcule as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,125 M de H_2SO_3(aq).

11.95 Calcule as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,0456 M de Na_2CO_3(aq).

11.96 Calcule as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,125 M de Na_2SO_3(aq).

11.97 Para cada um dos seguintes ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A, HA^- ou A^{2-}) você esperaria que estivesse em maior concentração em uma solução, em água, com pH = 6,50: (a) ácido fosforoso; (b) ácido oxálico; (c) ácido sulfídrico.

11.98 Para cada um dos seguintes ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A, HA^- ou A^{2-}, no caso do ácido diprótico, ou H_3A, H_2A^-, HA^{2-} ou A^{3-}, no caso dos ácidos tripróticos) você esperaria que estivesse em maior concentração em uma solução, em água, com pH = 5,0: (a) ácido tartárico; (b) ácido sulfídrico; (c) ácido fosfórico.

11.99 Um grande volume de uma solução 0,150 M de H_2SO_3(aq) foi tratado com uma base forte, sólida, para ajustar o pH até 5,50. Suponha que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^- e SO_3^{2-} presentes na solução final.

11.100 Um grande volume de uma solução 0,250 M de H_2S(aq) foi tratado com uma base forte, sólida, para ajustar o pH até 9,35. Suponha que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2S, HS^- e S^{2-} presentes na solução final.

11.101 Calcule o pH das seguintes soluções ácidas, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada. (a) $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de H_3BO_3(aq) (o ácido bórico age como um ácido monoprótico); (b) 0,015 M de H_3PO_4(aq); (c) 0,10 M de H_2SO_3(aq).

11.102 Calcule as molaridades de $(COOH)_2$, $HOOCCO_2^-$, $(CO_2)_2^{2-}$, H_3O^+ e OH^- em uma solução 0,12 M de $(COOH)_2$(aq).

11.103 Calcule as concentrações de todas as espécies de fosfato em uma solução de H_3PO_4(aq) de pH = 2,25, se a concentração total das quatro formas de fosfato dissolvido for 15 mmol·L^{-1}.

11.104 O acetato de amônio é preparado pela reação de quantidades iguais de hidróxido de amônio e ácido acético. Determine a concentração de todas as espécies de soluto presentes em uma solução 0,100 M de $NH_4CH_3CO_2$(aq).

Autoprotólise e pH

11.105 Calcule o pH de uma solução $6{,}55 \times 10^{-7}$ M de $HClO_4$(aq).

11.106 Calcule o pH de uma solução $7{,}49 \times 10^{-8}$ M de HI(aq).

11.107 Calcule o pH de uma solução $9{,}78 \times 10^{-8}$ M de KOH(aq).

11.108 Calcule o pH de uma solução $8{,}23 \times 10^{-7}$ M de $NaNH_2$(aq).

No caso dos Exercícios 11.109 a 11.114, sugerimos que você use uma calculadora gráfica para resolver a equação, ou programas de computador apropriados para resolver sistemas de equações simultâneas.

11.109 A partir de que concentração é necessário levar em conta a autoprotonação da água no cálculo do pH de uma solução de ácido acético em água?

11.110 A partir de que concentração é necessário levar em conta a autoprotonação da água no cálculo do pH de uma solução de ácido cloro-acético em água. Explique a eventual diferença entre este valor e o do Exercício 11.109?

11.111 (a) Calcule o pH de soluções $1{,}00 \times 10^{-4}$ M e $1{,}00 \times 10^{-6}$ M de HBrO(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

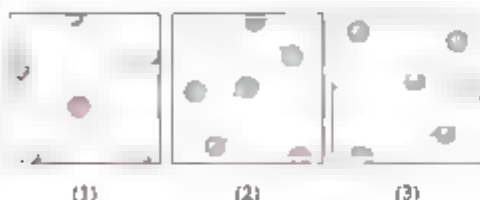
11.112 (a) Calcule o pH de soluções $2{,}50 \times 10^{-4}$ M e $2{,}50 \times 10^{-6}$ M de fenol(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

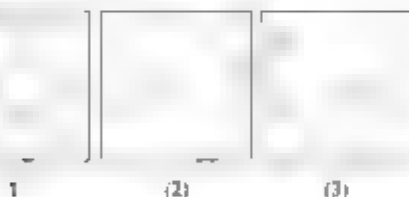
11.113 (a) Calcule o pH de soluções $8{,}50 \times 10^{-4}$ M e $7{,}37 \times 10^{-6}$ M de HCN(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

11.114 (a) Calcule o pH de soluções $1{,}89 \times 10^{-5}$ M e $9{,}64 \times 10^{-7}$ M de HClO(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

Exercícios integrados

11.115 As imagens abaixo representam os solutos nas soluções de três ácidos (as moléculas de água não aparecem, os átomos de hidrogênio e os íons hidrônio são representados por pequenas esferas cinzentas e as bases conjugadas são as esferas coloridas maiores). (a) Qual é o ácido mais forte? (b) Que ácido tem a base conjugada mais forte? (c) Que ácido tem o pK_a maior? Explique sua respostas.

(1) (2) (3)

11.116 As imagens abaixo representam os solutos nas soluções de três ácidos (as moléculas de água não aparecem, os átomos de hidrogênio e os íons são representados por pequenas esferas cinzentas, os íons hidroxila por esferas vermelhas e cinzentas, os cátions por esferas cor de rosa e os ânions por esferas verdes). (a) Que sal tem um cátion que é o ácido conjugado de uma base fraca? (b) Que sal tem o ânion que é a base conjugada de um ácido fraco? (c) Que sal tem um ânion que é a base conjugada de um ácido forte? Explique sua respostas.

(1) (2) (3)

11.117 Os íons hidrônio e hidróxido parecem se movimentar muito mais depressa em água do que outros tipos de íons. Explique essa observação.

11.118 Quais dos seguintes itens descreve melhor a composição de uma solução rotulada como "0,10 M H_2SO_4(aq)"?

(a) $[H_2SO_4] = 0{,}10$ M
(b) $[H_3O^+] > 0{,}10$ M, $[SO_4^{2-}] = 0{,}10$ M
(c) $[H_3O^+] = 0{,}20$ M, $[SO_4^{2-}] = 0{,}10$ M
(d) $[H_3O^+] > 0{,}10$ M, $[HSO_4^{-}] < 0{,}10$ M
(e) $[H_3O^+] = 0{,}10$ M, $[HSO_4^{-}] = 0{,}10$ M

11.119 A análise por combustão de 1,200 g de um sal de sódio anidro deu 0,942 g de CO_2, 0,0964 g de H_2O e 0,264 g de Na. A massa molar do sal é 112,02 g·mol^{-1}. (a) Qual é a fórmula química do sal? (b) O sal contém grupos carboxilato ($—CO_2^-$) e os átomos de carbono estão ligados uns aos outros. Desenhe a estrutura de Lewis do ânion. (c) 1,50 g deste sal de sódio foram dissolvidos em água e diluídos até 50,0 mL. Identifique a substância dissolvida. Trata-se de um ácido, de uma base ou de um composto anfiprótico? Calcule o pH da solução.

11.120 Decida, com base nas informações da Tabela 11.3, se o ácido carbônico dissolvido em amônia líquida é um ácido forte ou um ácido fraco. Explique sua resposta.

11.121 Desenhe a estrutura de Lewis do ácido bórico, $B(OH)_3$. (a) A ressonância é importante para sua descrição? (b) O equilíbrio de transferência de prótons do ácido bórico é dado como nota de rodapé da Tabela 11.1. Em que reação o ácido bórico funciona como um ácido de Lewis, uma base de Lewis ou nenhum deles? Justifique sua resposta usando as estruturas de Lewis do ácido bórico e de sua base conjugada.

11.122 O monóxido de dinitrogênio, N_2O, reage com água para formar o ácido hiponitroso, $H_2N_2O_2$(aq), em uma reação ácido-base de Lewis. (a) Escreva a equação química da reação. (b) Desenhe as estruturas de Lewis de N_2O e de $H_2N_2O_2$ (os átomos estão ligados na ordem HONNOH). (c) Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis.

11.123 O ácido acético é usado como solvente em algumas reações de ácidos e bases. (a) O ácido nitroso e o ácido carbônico são ácidos fracos em água. Será algum deles um ácido forte em ácido acético? Explique sua resposta. (b) A amônia funcionará como base forte ou fraca em ácido acético? Explique sua resposta.

11.124 As Seções 11.9 e 11.10 discutem as relações entre a estrutura molecular e a acidez. As mesmas ideias se aplicam às bases. (a) Explique a basicidade relativa das bases de Brønsted OH^-, NH_2^- e CH_3^- (veja a Tabela 11.3). (b) Explique porque NH_3 é uma base fraca em água, mas PH_3 forma soluções essencialmente neutras. (c) Se você estivesse colocando em ordem as espécies em (a) e (b) como bases de Lewis, seria sua ordem igual ou diferente? Explique seu raciocínio.

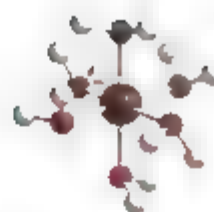
11.125 Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular a constante de acidez de HF(aq).

11.126 A acidez do solo é determinada misturando-se uma amostra de solo com água e medindo o pH da lama resultante. Os cientistas descobriram que a mistura do sólido com uma solução 0,10 M de $CaCl_2$(aq) em vez de água, os resultados eram mais coerentes. Você esperaria que o pH da lama com $CaCl_2$ seja diferente do medido em água pura? Se for o caso, como? Se não, por quê?

11.127 A constante de autoprotólise K_w da água pesada, em 25°C, é $1{,}35 \times 10^{-15}$. (a) Escreva a equação química da autoprotólise de D_2O. (b) Avalie o pK_w de D_2O, em 25°C. (c) Calcule as molaridades de D_3O^+ e OD^- na água pesada neutra, em 25°C. (d) Avalie o pD e o pOD da água pesada neutra, em 25°C. (e) Encontre a relação entre pD, pOD e pK_w.

11.128 O pK_w da água pesada, D_2O, em 30.°C, é 13,8330. Suponha que o $\Delta H_r°$ dessa reação seja independente da temperatura e use as informações do Exercício 11.127 para calcular o $\Delta S_r°$ da reação de autoprotólise. Interprete o sinal. Dê uma razão para que a constante de autoprotólise da água pesada seja diferente da constante de autoprotólise da água comum.

11.129 Use a Tabela 11.1 para determinar a percentagem de desprotonação de uma solução 1,00 M de ácido acético. Em que temperatura esta solução congela? (Suponha que a densidade da solução é 1,00 g·cm^{-3}.)

11.130 Será que a pressão osmótica de uma solução 0,10 M de H_2SO_4(aq) é a mesma, é menor ou é maior do que a de uma solução 0,10 M de HCl(aq)? Calcule a pressão osmótica de cada solução para justificar sua resposta.

11.131 Estime a entalpia de desprotonação do ácido fórmico, em 25°C, sabendo que K_a é $1{,}765 \times 10^{-4}$, em 20°C, e $1{,}768 \times 10^{-4}$, em 30°C.

11.132 (a) O valor de K_w, em 40°C, é $3{,}8 \times 10^{-14}$. Qual é o pH da água pura, em 40°C? (b) Use os dados da parte (a) e do Exercício 11.25, bem como os valores da autoprotólise da água, em 25°C, para determinar graficamente a entalpia e a entropia da autoprotólise da água. (c) Sugira uma explicação para o sinal de $\Delta S°$. (d) Escreva uma equação que descreva o pH da água pura em função da temperatura.

11.133 As duas constantes de acidez do ácido oxálico, HOOCCOOH, diferem por um fator de cerca de 1.000: $pK_{a1} = 1{,}23$ e $pK_{a2} = 4{,}19$. As duas constantes do ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$, $pK_{a1} = 4{,}43$ e $pK_{a2} = 5{,}41$, porém, estão próximas. Explique por que a diferença de constante de acidez é tão maior no caso do ácido oxálico.

11.134 Embora muitas reações químicas ocorram em água, é frequentemente necessário usar outros solventes. A amônia líquida (ponto de ebulição normal, −33°C) é muito usada. Muitas reações que ocorrem em água reagem de forma semelhante em amônia líquida. (a) Escreva a equação química da autoprotólise de NH_3. (b) Quais são as fórmulas das espécies ácida e básica que resultam da autoprotólise da amônia líquida? (c) A constante de autoprotólise, K_{am}, da amônia líquida é 1×10^{-33}, em 35°C. Qual é o valor de pK_{am} nesta temperatura? (d) Qual é a molaridade do íon NH_4^+ na amônia neutra? (e) Avalie pNH_4 e pNH_2, que são análogos de pH e pOH, na amônia líquida, em 35°C. (f) Determine a relação entre pNH_4, pNH_2 e pK_{am}.

11.135 Lembre-se, da Seção 10.13, de que as moléculas de hemoglobina (Hb) do sangue transportam moléculas de O_2 dos pulmões, onde a concentração de oxigênio é alta para tecidos em que ela é baixa. Nos tecidos, o equilíbrio $H_3O^+(aq) + HbO_2^-(aq) \rightleftharpoons HHb(aq) + H_2O(l) + O_2(aq)$ libera oxigênio. Quando os músculos trabalham muito, eles produzem ácido láctico como subproduto. (a) Que efeito o ácido láctico tem sobre a concentração de HbO_2^-? Quando a hemoglobina volta aos pulmões, onde a concentração de oxigênio é alta, como se altera a concentração de HbO_2^-?

11.136 A estrutura abaixo mostra um íon de um metal hidratado. Desenhe a estrutura da base conjugada deste complexo.

Ligações com a química

11.137 A água da chuva é ligeiramente ácida devido ao dióxido de carbono dissolvido. A chuva ácida resulta da reação de óxidos de enxofre e nitrogênio, ácidos, produzidos na combustão de carvão e petróleo, com a água (veja o Quadro 11.1).

(a) A pressão parcial de CO_2 no ar saturado com vapor de água, em 25°C e 1,00 atm é $3{,}04 \times 10^{-4}$ atm. A constante de Henry do CO_2 em água é $2{,}3 \times 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$. O pK_{a1} do ácido carbônico é igual a 6,37. Suponha que todo o CO_2 dissolvido corresponde a H_2CO_3 e verifique, usando cálculos, que o pH da água da chuva "normal" é cerca de 5,7.

(b) Cientistas que investigavam a chuva ácida mediram o pH de uma amostra de água de um lago e encontraram pH = 4,8. A concentração total de carbonatos dissolvidos na água do lago é 4,50 $mmol \cdot L^{-1}$. Determine as concentrações molares das espécies de carbonato CO_3^{2-}, HCO_3^- e H_2CO_3 na água do lago.

(c) Suponha que 1,00 tonelada (1 t = 10^3 kg) de carvão que contém 2,5% em massa de enxofre foi queimada em uma fábrica que usa carvão como combustível. Que massa de SO_2 foi produzida?

(d) Qual é o pH da água da chuva quando essa quantidade de SO_2 se dissolve em um volume de água equivalente a 2,0 cm de chuva sobre 2,6 km^2? (O pK_{a1} do ácido sulfuroso é 1,81. Suponha que a água está inicialmente pura em pH 7.)

(e) Se SO_2 se oxidasse a SO_3 antes de dissolver, qual seria o pH da mesma água?

(f) Um processo utilizado para retirar SO_2 das emissões de fábricas é passar os gases produzidos, juntamente com ar, por uma emulsão úmida de carbonato de cálcio, em que ocorre a seguinte reação: $CaCO_3(s) + SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g)$. Que massa de calcáreo ($CaCO_3$) é necessária para remover 50,0 kg de dióxido de enxofre dos gases produzidos, se o processo de remoção tiver 90% de eficiência?

Equilíbrios em Água

Quais são as ideias importantes? As concentrações dos íons em solução satisfazem as constantes de equilíbrio das reações de que participam.

Por que precisamos estudar este assunto? As técnicas descritas neste capítulo fornecem as ferramentas que precisamos para analisar e controlar as concentrações de íons em solução. Muitas reações ocorrem em solução, logo, este material é fundamental para o entendimento da química. Os compostos iônicos liberados nas águas pelo homem, pela indústria e pela agricultura podem prejudicar a qualidade da água de nossas fontes. Porém, estes íons perigosos podem ser identificados e removidos com os reagentes corretos. Os equilíbrios em água governam a estabilização do pH do sangue, da água do mar e de outras soluções encontradas na biologia, na medicina e no meio ambiente.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo desenvolve as ideias dos Capítulos 10 e 11 e as aplica a equilíbrios que envolvem íons em água. Quando for estudar as seções sobre titulações, revise a Seção [illegible]. Para a discussão dos equilíbrios de solubilidade, revise a Seção [illegible]. A discussão dos ácidos e bases de Lewis, na Seção 12.13, baseia-se na Seção 11.2.

O objetivo principal deste capítulo é aprender como controlar o pH de soluções de ácidos, bases e seus sais. O controle do pH é crucial para a capacidade de sobrevivência dos organismos — inclusive a nossa — porque até mesmo pequenas variações de pH podem provocar mudanças na forma das enzimas e perda de função. As informações deste capítulo são usadas na indústria para controlar o pH das misturas de reação e para purificar água e, na agricultura, para corrigir o pH do solo. Este conteúdo também tem aplicação direta nos laboratórios, porque mostra como predizer como o pH de uma solução muda durante uma titulação, uma das técnicas mais comuns do laboratório químico. Ele nos ajuda, também, a apreciar outra técnica química muito usada, a análise quantitativa, a identificação das substâncias e íons presentes em uma amostra.

Todas essas aplicações envolvem o equilíbrio entre espécies em solução, principalmente entre espécies que podem trocar prótons. O tema comum deste capítulo é que todos esses equilíbrios podem ser tratados da mesma maneira.

1. Identifique as espécies presentes em solução.
2. Identifique as relações estequiométricas entre as concentrações dos solutos (normalmente, usando uma tabela de equilíbrio).
3. Use essas relações juntamente com as constantes de equilíbrio para calcular as concentrações das espécies presentes na solução.

Essas três etapas simples formam uma técnica poderosa e muito usada. Inicialmente, vamos aplicá-las para mostrar como o pH de uma solução pode ser mantido quase constante em um valor determinado. Depois, vamos usá-las para caracterizar equilíbrios entre íons em solução. Por fim, veremos como essas ideias podem ser combinadas para analisar a composição das soluções de compostos iônicos em água.

SOLUÇÕES MISTAS E TAMPÕES

Vimos como estimar o pH de uma solução de um ácido fraco ou de uma base fraca (Capítulo 11), mas suponha, agora, que um sal do ácido ou da base também está presente. Como o sal afeta o pH da solução? Suponha que temos uma solução diluída de ácido clorídrico e adicionamos uma concentração apreciável da base conjugada do HCl, o íon Cl^-, na forma de cloreto de sódio. Como o HCl é um ácido forte, sua base conjugada é muito fraca e não

afeta o pH apreciavelmente. O pH de uma solução 0,10 M de HCl(aq) é 1,0, mesmo após a adição de 0,10 mol de NaCl a um litro da solução. Suponha, agora, que a solução é de ácido acético e que adicionamos uma certa quantidade de acetato de sódio. O íon acetato, $CH_3CO_2^-$, é a base conjugada de CH_3COOH. Como $CH_3CO_2^-$ é uma base, podemos prever que a adição de íons acetato (na forma de acetato de sódio) a uma solução de ácido acético aumentará o pH da solução. De modo semelhante, suponha que temos uma solução de amônia à que adicionamos cloreto de amônio. O íon NH_4^+ é um ácido fraco e, consequentemente, podemos prever que a adição de íons amônio (como cloreto de amônio, por exemplo) a uma solução de amônia fará diminuir o pH da solução. Essas "soluções mistas", nas quais um ácido fraco, ou uma base fraca, e um de seus sais estão presentes, permitem estabilizar o pH de soluções em água como o plasma sanguíneo, a água do mar, os detergentes, os sucos e as misturas de reação.

12.1 Ação do tampão

FIGURA 12.1 Uma solução pode agir como um tampão se contiver um ácido fraco, HA, que doa prótons quando uma base forte é adicionada, e a base conjugada, A^-, que aceita prótons após a adição de um ácido forte. No detalhe, para maior clareza, as moléculas de água são representadas pelo fundo azul.

O tipo de solução mista mais importante é o **tampão**, uma solução em que o pH tende a permanecer o mesmo após a adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes. Os tampões são usados na calibração de medidores de pH, na cultura de bactérias e no controle do pH de soluções nas quais ocorrem reações químicas. Eles são, também, administrados, na forma intravenosa, a pacientes de hospitais. Nosso plasma sanguíneo é tamponado em pH ≈ 7,4. O oceano é tamponado em pH ≈ 8,4, aproximadamente, por um processo tamponante complexo, que depende da presença de hidrogenocarbonatos e silicatos. O tampão é uma solução, em água, de um ácido fraco e sua base conjugada na forma de sal ou uma solução, em água, de uma base fraca e seu ácido conjugado na forma de sal. Exemplos são uma solução de ácido acético e acetato de sódio e uma solução de amônia e cloreto de amônio.

Quando uma gota de ácido forte é adicionada à água, o pH muda significativamente. Quando a mesma quantidade, porém, é adicionada a um tampão, o pH praticamente não muda. Para entender isso, temos de examinar o equilíbrio dinâmico entre um ácido fraco e sua base conjugada em água:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Para preparar um tampão que utiliza este equilíbrio, precisamos de uma solução que contém concentrações aproximadamente iguais de ácido acético, CH_3COOH, e seu sal ($NaCH_3CO_2$). Quando algumas gotas de um ácido forte são adicionadas a esta solução, os íons H_3O^+ recém-chegados transferem prótons para os íons $CH_3CO_2^-$ para formar moléculas de CH_3COOH e H_2O (Fig. 12.1). Como os íons hidrônio adicionados são removidos pelos íons acetato, o pH se mantém quase inalterado. Na verdade, os íons acetato agem como um "ralo" para os prótons. Se, ao contrário, uma pequena quantidade de base forte for adicionada, os íons OH^- da base removem os prótons das moléculas de CH_3COOH para produzir íons $CH_3CO_2^-$ e moléculas de H_2O. Neste caso, as moléculas de ácido acético agem como fontes de prótons. Como os íons OH^- foram removidos pelas moléculas de CH_3COOH, a concentração de íons OH^- permanece praticamente inalterada. Consequentemente, a concentração de H_3O^+ (e o pH) também se mantém quase constante.

Vejamos, agora, o equilíbrio

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

FIGURA 12.2 Uma solução-tampão contém uma base fraca que age como um "ralo" para os prótons fornecidos por um ácido forte e como fonte de prótons para uma base forte adicionada. A ação conjunta da fonte e do "ralo" mantém o pH constante após a adição de ácido ou base forte. O detalhe mostra melhor a ação do tampão, e a água está representada por um fundo azul.

Para preparar um tampão que utiliza este equilíbrio, precisamos de uma solução com concentrações semelhantes de base (NH_3) e de seu sal (NH_4Cl). Quando algumas gotas de uma solução de base forte são adicionadas, os íons OH^- recém-chegados removem prótons dos íons NH_4^+ para produzir moléculas de NH_3 e H_2O. Quando, porém, algumas gotas de ácido forte são adicionadas, os prótons que chegam ligam-se às moléculas de NH_3 para formar íons NH_4^+ e, consequentemente, são removidos da solução. Nos dois casos, o pH se mantém praticamente constante.

Ponto para pensar: Será que uma solução de glicina, $HOOCCH_2NH_2$, que contém grupos ácido e base, em água, funciona como um tampão?

Um tampão é uma mistura de um par conjugado ácido fraco-base fraca que estabiliza o pH de uma solução, fornecendo uma fonte de prótons e um "ralo" de prótons (Fig. 12.2).

12.2 Planejamento de um tampão

Suponha que precisamos preparar um tampão com um determinado pH. Seria o caso, se estivéssemos, por exemplo, cultivando bactérias e precisássemos manter um pH preciso e constante para sustentar seu metabolismo. Para escolher o sistema de tampão mais apropriado, é preciso conhecer o valor do pH no qual um determinado tampão estabiliza a solução. Uma mistura de ácido fraco e seu sal age como um tampão em pH < 7 (o lado ácido da neutralidade) e é conhecido como **tampão ácido**. Uma mistura de base fraca e seu sal age como um tampão em pH > 7 (o lado básico da neutralidade) e é conhecido como **tampão básico**. Para encontrar o valor preciso do pH em que uma solução mista de composição conhecida age como um tampão, temos de calcular o equilíbrio, de modo semelhante ao que fizemos no Capítulo 11, como no exemplo seguinte.

EXEMPLO 12.1

Cálculo do pH de uma solução tampão

Suponha que estamos preparando culturas de bactérias que exigem um ambiente ácido e queremos preparar um tampão próximo de pH = 4. Preparamos, então, uma solução tampão que é 0,040 M em $NaCH_3CO_2(aq)$ e 0,080 M $CH_3COOH(aq)$, em 25°C. Qual é o pH da solução tampão?

Antecipe Se o ácido fraco estivesse sozinho, esperaríamos um pH < 7. Como algumas bases conjugadas também estão presentes, deveríamos esperar um pequeno aumento do pH, que continua ainda sendo inferior a pH 7. No exemplo 11.7, calculamos pH = 2,92 para o ácido, logo esperamos um valor de pH superior a este.

PLANEJE Inicialmente, identifique o ácido fraco e sua base conjugada. Depois, escreva a equação de equilíbrio de transferência de prótons entre eles, rearranje a expressão de K_a para obter $[H_3O^+]$ e encontre o pH, usando a aproximação de que as molaridades de equilíbrio são essencialmente idênticas às molaridades iniciais.

O que devemos levar em conta? Que a extensão da protonação dos íons acetato e desprotonação das moléculas de ácido acético é tão pequena que as concentrações de ambas as espécies são praticamente iguais a seus valores iniciais.

RESOLVA O ácido é CH_3COOH e a base conjugada é $CH_3CO_2^-$. O equilíbrio de interesse é

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Da Tabela 11.1, $pK_a = 4,75$ e $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

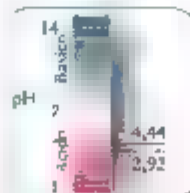
Encontre a concentração de equilíbrio dos íons H_3O^+ usando $K_a = [H_3O^+][CH_3CO_2^-]/[CH_3COOH]$.

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$$

Faça as molaridades de equilíbrio do ácido e da base iguais às molaridades iniciais.

$$[H_3O^+] \approx (1,8 \times 10^{-5}) \times \frac{0,080}{0,040}$$

De $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log\left\{(1,8 \times 10^{-5}) \times \frac{0,080}{0,040}\right\}$$
$$= 4,44$$

Avalie Como esperado, a solução é menos ácida do que seria se só o ácido estivesse presente (pH = 2,92) e age como um tampão em pH ≈ 4.

Teste 12.1A Calcule o pH de uma solução tampão que é 0,15 M em $HNO_2(aq)$ e 0,20 M em $NaNO_2(aq)$.

[*Resposta*: 3,49]

Continua →

Teste 12.1B Calcule o pH de uma solução tampão que é 0,040 M em $NH_4Cl(aq)$ e 0,030 M em $NH_3(aq)$.

O interesse em usar um tampão é estabilizar uma solução contra mudanças de pH quando uma base forte ou um ácido forte são adicionados. O próximo exemplo mostra como calcular o efeito da adição de ácido ou base sobre o pH de um tampão ácido.

EXEMPLO 12.2

Cálculo da mudança de pH de uma solução tampão

Suponha que dissolvemos 1,2 g de hidróxido de sódio (0,030 mol de NaOH) em 500. mL da solução tampão descrita no Exemplo 12.1. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH. Suponha que o volume da solução não se alterou.

Antecipe Como a solução tampão contém um ácido fraco que reagirá com uma base forte, devemos esperar uma pequena alteração do pH 4,44 da solução inicial.

PLANEJE Temos de resolver este problema em duas etapas. Inicialmente calculamos as concentrações do ácido e da base conjugada, lembrando que os íons OH^- adicionados à solução tampão reagem com um pouco do ácido do tampão, diminuindo a quantidade de ácido e aumentando a quantidade de base conjugada. Depois, rearranjamos a expressão de K_a para obter o pH da solução, como fizemos no Exemplo 12.1.

O que devemos levar em conta? Que as concentrações de equilíbrio do ácido e sua base conjugada são praticamente iguais às concentrações iniciais e que a reação de neutralização é completa.

RESOLVA O equilíbrio de transferência de próton é

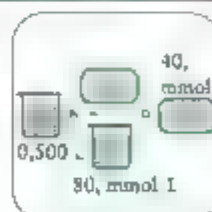
$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Usaremos os dados do Exemplo 12.1, incluindo $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$. O OH^- do NaOH adicionado reage com CH_3COOH de acordo com

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

Etapa 1 Obtenha a nova concentração de ácido.

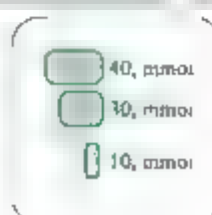
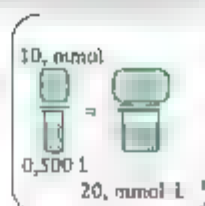
Encontre a quantidade inicial de CH_3COOH na solução a partir de $n_J = V[J]$.

$$n(CH_3COOH)_{inicial} = (0,500\ L) \times (0,080\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 0,040\ mol$$

Calcule a quantidade de CH_3COOH que reage usando 1 mol de $CH_3COOH \simeq$ 1 mol de OH^-.

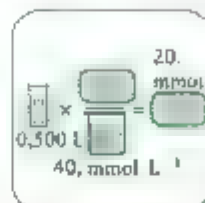
$$n(CH_3COOH)_{reage} = (0,030\ mol\ OH^-) \times \frac{1\ mol\ CH_3COOH}{1\ mol\ OH^-}$$
$$= 0,030\ mol\ CH_3COOH$$

Calcule a quantidade de CH_3COOH que permanece a partir de $n_{final} = n_{inicial} - n_{reage}$.

$$n(CH_3COOH)_{final} = 0,040 - 0,030\ mol$$
$$= 0,010\ mol$$

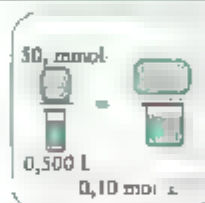
De $[J] = n_J/V$,

$$[CH_3COOH] = \frac{0{,}010\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}020\ mol\ L^{-1}$$

Etapa 2 Encontre a nova concentração da base conjugada.

Encontre a quantidade inicial de $CH_3CO_2^-$ na solução a partir de $n_J = V[J]$.

$$n(CH_3CO_2^-)_{inicial} = (0{,}500\ L) \times (0{,}040\ mol\ L^{-1}) = 0{,}020\ mol$$

Adicione a quantidade de $CH_3CO_2^-$ devido à reação.

$$n(CH_3CO_2^-)_{final} = 0{,}020 + 0{,}030\ mol = 0{,}050\ mol$$

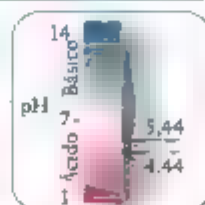
De $[J] = n_J/V$,

$$[CH_3CO_2^-] = \frac{0{,}050\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}10\ mol\ L^{-1}$$

Etapa 3 Calcule o pH.

Encontre $[H_3O^+]$ a partir de $[H_3O^+] = K_a[CH_3COOH]/[CH_3CO_2^-]$.

$$[H_3O^+] \approx (1{,}8 \times 10^{-5}) \times \frac{0{,}020}{0{,}10} = 3{,}6 \times 10^{-6}$$

De $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH \approx -\log(3{,}6 \times 10^{-6}) \approx 5{,}44$$

Avalie Como esperado, o pH da solução muda muito pouco, de cerca de 4,4 para cerca de 5,4.

Teste 12.2A Suponha que 0,0200 mols de NaOH(s) foram dissolvidos em 300. mL da solução tampão do Exemplo 12.1. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH.

[***Resposta:*** 5,65, um aumento de 1,21]

Teste 12.2B Suponha que 0,0100 mols de HCl(g) foram dissolvidos em 500. mL da solução tampão do Exemplo 12.1. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH.

Os tampões são geralmente preparados com concentrações iguais de ácido e de base conjugada, porque existe um fornecimento adequado de espécies "fonte" e "ralo" que podem

estabilizar a solução contra mudanças nas duas direções. O pH dessas soluções "equimolares" é fácil de predizer. Suponha o equilíbrio

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad A$$

Os valores de [HA] e [A^-] que aparecem em K_a são os valores de equilíbrio do ácido e da base em solução, não as concentrações iniciais. Entretanto, um ácido fraco, HA, perde uma pequena fração de seus prótons, logo [HA] é muito pouco diferente da concentração usada para preparar o tampão, $[HA]_{inicial}$. Do mesmo modo, somente uma pequena fração dos ânions básicos, A^-, aceita prótons, logo [A^-] é muito pouco diferente da concentração usada para preparar o tampão, $[A^-]_{inicial}$. Como as duas concentrações iniciais são iguais, podemos escrever

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+][A^-]_{inicial}}{[HA]_{inicial}} = [H_3O^+]$$

Segue-se que quando $[HA]_{inicial} = [A^-]_{inicial}$,

$$pH = pK_a \qquad (1)^*$$

Esse resultado simples torna fácil a escolha inicial de um tampão. Basta selecionar um ácido cujo p*K*a seja igual ao pH que desejamos e preparar uma solução equimolar com sua base conjugada.

Quando preparamos tampões para pH > 7, temos de lembrar que o ácido, neste caso, é fornecido pelo sal, que a base conjugada é a própria base, e que o pK_a é o do ácido conjugado e, por isso, relacionado ao pK_b da base por $pK_a + pK_b = pK_w$. As misturas nas quais o sal e o ácido (ou a base) não têm a mesma concentração – como as consideradas nos Exemplos 12.1 e 12.2 – são também tampões, mas elas podem ser menos eficientes do que aquelas em que as molaridades são aproximadamente iguais (veja a Seção 12.3). A Tabela 12.1 lista alguns tampões típicos.

Teste 12.3A Qual dos sistemas tamponantes listados na Tabela 12.1 seria uma boa escolha para preparar um tampão com pH próximo de 5?

[***Resposta:*** $CH_3COOH/CH_3CO_2^-$]

Teste 12.3B Qual dos sistemas tamponantes listados na Tabela 12.1 seria uma boa escolha para preparar um tampão próximo de 10?

Podemos abaixar o pH de um tampão ácido adicionando um pouco de ácido fraco. Para aumentar o pH de um tampão ácido, temos de adicionar um pouco mais da base conjugada do ácido, isto é, mais sal. Alternativamente, poderíamos adicionar um pouco de base forte (NaOH, por exemplo), para converter um pouco do ácido em base conjugada. As soluções tampão comercialmente disponíveis podem ser adquiridas para praticamente qualquer pH desejado. Por exemplo, os medidores de pH normalmente são calibrados com uma solução 0,025 M em Na_2HPO_4(aq) e 0,025 M em KH_2PO_4(aq), de pH = 6,87, em 25°C. O método mostrado no Exemplo 12.1 daria pH = 7,2 para essa solução. Entretanto, como esses cálculos interpretam atividades como molaridades e não como molaridades *efetivas*, as interações íon-íon são ignoradas e, assim, os valores calculados são apenas aproximados, embora sejam um guia razoável (e um bom ponto para começar cálculos mais elaborados).

Como muitas reações químicas em nosso corpo ocorrem em ambientes tamponados, os bioquímicos normalmente precisam fazer estimativas rápidas do pH, empregando uma forma da expressão de K_a que dá o pH diretamente para qualquer composição da mistura, não apenas uma mistura equimolar. Para o equilíbrio da reação A, podemos rearranjar a expressão para K_a, obtendo

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

TABELA 12.1 Sistemas tamponantes típicos

Composição	pK_a
Tampões ácidos	
$CH_3COOH/CH_3CO_2^-$	4,75
HNO_2/NO_2^-	3,37
$HClO_2/ClO_2^-$	2,00
Tampões básicos	
NH_4^+/NH_3	9,25
$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	9,81
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,21

a partir da qual, temos, tomando os logaritmos negativos de ambos os lados,

$$\overbrace{-\log[H_3O^+]}^{pH} = \overbrace{-\log K_a}^{pK_a} - \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

E, de $\log x = -\log(1/x)$,

$$pH = pK_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]} = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Como vimos, [HA] pode ser considerado igual a $[HA]_{inicial}$ (que escreveremos $[\text{ácido}]_{inicial}$) e $[A^-]$ por $[A^-]_{inicial}$ (que escreveremos $[\text{base}]_{inicial}$); a equação de Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base}]_{inicial}}{[\text{ácido}]_{inicial}} \qquad (2)^*$$

Para um tampão ácido acético/acetato, a expressão toma a forma

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3CO_2^-]_{inicial}}{[CH_3COOH]_{inicial}}$$

A equação 2 pode ser usada também para um tampão básico, com pK_a igual ao do ácido conjugado da base. Por exemplo, no caso de um tampão de amônia, usaríamos o pK_a de NH_4^+, identificando "base" com NH_3 e "ácido" com NH_4^+. Se somente pK_b é conhecido, calcule pK_a usando a Eq. 11b do Capítulo 11 ($pK_a + pK_b = pK_w$). Portanto, para o tampão amônia/amônio, escreveríamos

$$pH = pK_a(NH_4^+) + \log\frac{[NH_3]_{inicial}}{[NH_4^+]_{inicial}}$$

Uma nota em boa prática: Lembre-se das aproximações necessárias para o uso da equação de Henderson-Hasselbalch (que as concentrações do ácido fraco e sua base conjugada sejam muito maiores do que a concentração de íon hidrônio). Como a equação usa concentrações molares e não atividades, ela também ignora as interações entre íons e os valores numéricos preditos devem ser usados com cuidado.

Na prática, a equação é usada para estimativas rápidas do pH de uma solução mista a ser usada como tampão e, depois, o pH é ajustado ao valor preciso desejado por adição de mais ácido ou base e monitoramento da solução com um medidor de pH.

EXEMPLO 12.3

Seleção da composição de uma solução tampão com um determinado pH

Calcule a razão entre as molaridades dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- necessária para obter um tampão em pH = 9,50. O pK_{a2} de H_2CO_3 é 10,25.

Antecipe Como o pH desejado é menor do que o pK_{a2} do H_2CO_3, é necessário que o logaritmo seja negativo. Isso acontecerá se a razão de concentrações for menor do que 1.

PLANEJE Rearrange a equação de Henderson-Hasselbalch para resolver a razão entre o ácido fraco e sua base conjugada.

O que devemos levar em conta? Como de hábito, consideramos as atividades como molaridades. Como já mostramos, também consideramos as concentrações de equilíbrio do ácido e de sua base conjugadas como iguais aos valores iniciais.

RESOLVA No equilíbrio $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$, o ácido é HCO_3^- e sua base conjugada é CO_3^{2-}. Sabemos, da Seção 11.16, que podemos ignorar a formação de H_2CO_3.

De $pH = pK_a + \log([\text{base}]_{inicial}/[\text{ácido}]_{inicial})$,

$$\log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} = pH - pK_a$$

Continua →

EXEMPLO 12.3 Continuação

Use a concentração inicial de CO_3^{2-} para a base e a de HCO_3^- para o ácido e substitua os valores de pH e pK_a.

$$\log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 9,50 - 10,25 = -0,75$$

Agora use $x = 10^{\log x}$

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-0,75} = 0,18$$

0,25

pH

9,50

Base/Ácido

Avalie A solução age como um tampão com pH próximo a 9,50 se for preparada pela mistura dos solutos na razão 0,18 mol de CO_3^{2-} para 1,0 mol de HCO_3^-. Como esperado, a razão das concentrações é inferior a 1.

Teste 12.4A Calcule a razão entre as molaridades de íons acetato e de ácido acético necessária para tamponar uma solução em pH = 5,25. O pK_a de CH_3COOH é 4,75.

[*Resposta*: 3,2:1]

Teste 12.4B Calcule a razão entre as molaridades dos íons benzoato e ácido benzoico (C_6H_5COOH) necessária para tamponar uma solução em pH = 3,50. O pK_a de C_6H_5COOH é 4,19.

O pH de uma solução tampão é próximo do pK_a do ácido fraco quando o ácido e a base têm concentrações semelhantes.

12.3 Capacidade tamponante

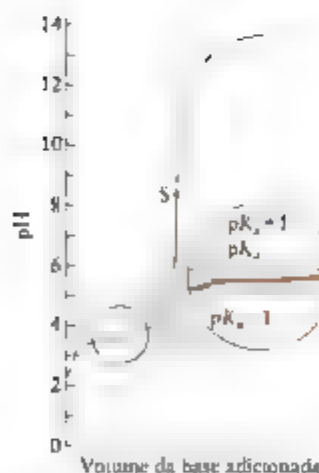



FIGURA 12.3 Este gráfico mostra como varia o pH de um ácido fraco quando uma base forte é adicionada. Quando o ácido e a base conjugada estão presentes em concentrações semelhantes, o pH muda muito pouco à medida que mais base forte (ou ácido forte) é adicionada. Esta condição corresponde à região quase horizontal da curva. Como se vê na ampliação, o pH está entre pK_a ± 1 para uma grande faixa de concentrações. S marca o ponto estequiométrico (Seção L).

Assim como uma esponja só pode absorver uma certa quantidade de água, um tampão também só pode tamponar uma certa quantidade de prótons. As "fontes" e "ralos" de prótons se esgotam quando quantidades muito grandes de ácidos ou bases fortes são adicionadas à solução. A **capacidade tamponante** é a quantidade máxima de ácido ou de base que pode ser adicionada sem que o tampão perca sua capacidade de resistir à mudança do pH. Um tampão com grande capacidade pode manter a ação tamponante na presença de uma quantidade maior de ácido forte ou de base forte do que um tampão com pequena capacidade. O tampão se exaure quando a maior parte da base fraca é convertida em ácido ou quando a maior parte do ácido fraco é convertida em base. Um tampão mais concentrado tem maior capacidade do que o mesmo tampão mais diluído.

A capacidade do tampão também depende das concentrações relativas do ácido fraco e da base fraca. De um modo geral, o que se verifica experimentalmente é que o tampão tem alta capacidade de estabilização contra a adição de um ácido quando a quantidade de base fraca presente é, pelo menos, cerca de 10% da quantidade de ácido. Se isto não acontece, a base é rapidamente consumida quando um ácido forte é adicionado. De forma semelhante, o tampão tem alta capacidade de estabilização contra a adição de base quando a quantidade de ácido presente é, pelo menos, cerca de 10% da quantidade de base. Se isto não acontece, o ácido é rapidamente consumido quando uma base forte é adicionada.

Pode-se usar essas percentagens para expressar a faixa ótima de ação do tampão em termos do pH da solução. A equação de Henderson-Hasselbalch mostra que, quando o ácido é 10 vezes mais abundante do que a base ([ácido] = 10[base]), o pH da solução é

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{10[\text{base}]} = \text{p}K_a + \log \frac{1}{10} = \text{p}K_a - 1 \quad \text{(3a)}$$

Da mesma maneira, quando a base é 10 vezes mais abundante do que o ácido ([base] = 10 [ácido]), o pH é

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{10[\text{ácido}]}{[\text{ácido}]} = \text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1 \quad \text{(3b)}$$

A faixa de concentração, determinada experimentalmente, corresponde a uma faixa de pH igual a ± 1. Isto é, o tampão age efetivamente dentro de uma faixa de ± 1 unidade de pK_a (Fig. 12.3). Por exemplo, como o pK_a de $H_2PO_4^-$ é 7,21, um tampão KH_2PO_4/K_2HPO_4 deve ser mais eficaz entre pH = 6,2 e pH = 8,2.

A composição do plasma sanguíneo, no qual a concentração de íons HCO_3^- é cerca de 20 vezes maior do que a de H_2CO_3, parece estar fora da faixa ótima de ação de tamponamento. Entretanto, os metabólitos principais das células vivas são ácidos carboxílicos, como o ácido láctico. O plasma, com sua concentração relativamente alta de HCO_3^-, pode absorver quantidade significativa de íons hidrogênio desses ácidos carboxílicos. A alta proporção de HCO_3^- também ajuda a suportar distúrbios que levam ao aumento da acidez, como doenças e choques devidos a queimaduras (Quadro 12.1).

A capacidade de um tampão é determinada por sua concentração e pH. Um tampão mais concentrado pode reagir com mais ácido ou base adicionados do que um menos concentrado. Uma solução tampão é, geralmente, mais efetiva na faixa de pKa ± 1.

FIGURA 12.4 Variação do pH durante a titulação de uma base forte, 25,00 mL de uma solução 0,250 M de NaOH(aq), com um ácido forte, em concentração 0,340 M de HCl(aq). O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH = 7. Os outros pontos da curva de pH são explicados no Exemplo 12.4, no texto.

TITULAÇÕES

Como vimos na Seção L, a titulação envolve a adição de uma solução, chamada de *titulante*, colocada em uma bureta, a uma solução que contém a amostra, chamada de *analito*, colocada em um frasco. Por exemplo, se um químico ambiental estivesse estudando o escoamento de resíduos de uma mina e precisasse conhecer a concentração de ácido na água, uma amostra do efluente da mina seria o analito e uma solução básica de concentração conhecida seria o titulante. No *ponto estequiométrico*, a quantidade de OH^- (ou H_3O^+) adicionada como titulante é igual à quantidade de H_3O^+ (ou OH^-) inicialmente presente no analito. Usaremos as técnicas descritas neste capítulo para identificar o papel das diferentes espécies na determinação do pH da solução de analito e selecionar o indicador apropriado para uma titulação.

12.4 Titulações ácido forte-base forte

Quando um ácido forte se mistura a uma base forte em água, ocorre uma reação de neutralização para a qual a equação iônica simplificada é

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

É melhor, porém, usar a equação química completa quando se está trabalhando com titulações, para garantir a estequiometria correta. Por exemplo, se o ácido clorídrico é usado para neutralizar $Ca(OH)_2$, temos de levar em conta que a fórmula unitária do $Ca(OH)_2$ corresponde a dois íons OH^-:

$$2\ HCl(aq) + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

O gráfico do pH da solução do analito em função do volume do titulante adicionado durante a titulação é chamado de **curva de pH**. A forma da curva de pH na Figura 12.4 é típica de titulações em que um ácido forte é adicionado a uma base forte. Inicialmente, o pH cai lentamente. Então, quando o ponto estequiométrico se aproxima, ocorre um decréscimo repentino do pH, passando pelo valor 7. Neste ponto, um indicador muda de cor ou um titulador automático responde eletronicamente a rápida mudança de pH. As titulações em geral terminam neste ponto. Entretanto, se continuarmos a titulação, veremos que o pH cai lentamente, na direção do valor do pH do ácido, à medida que a diluição decorrente da solução original do analito se torna cada vez menos importante.

A Figura 12.5 mostra a curva de pH de uma titulação em que o analito é um ácido forte e o titulante é uma base forte. Essa curva é a imagem no espelho da curva da titulação de uma base forte com um ácido forte.

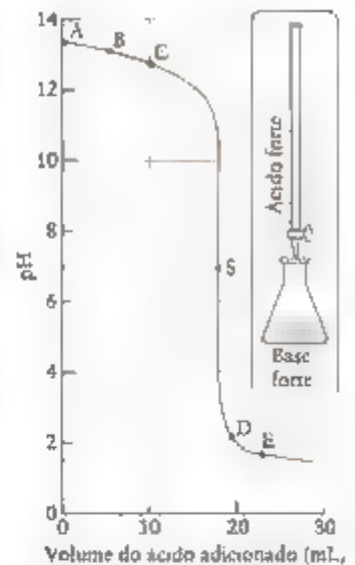
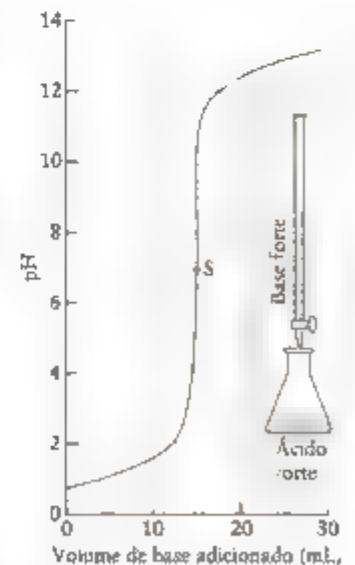
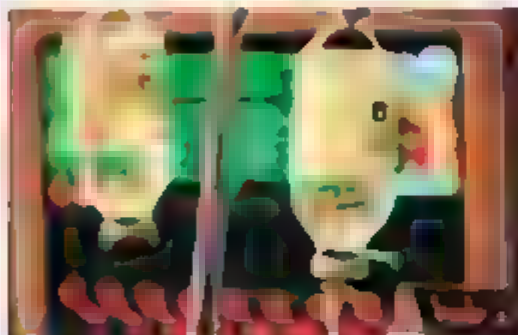



FIGURA 12.5 Variação do pH durante uma titulação típica de um ácido forte (o analito) com uma base (o titulante). O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH = 7.

O que isso tem a ver com... permanecer vivo!

Tampões fisiológicos

Os sistemas tamponantes são tão essenciais para a existência dos organismos vivos que a ameaça mais imediata à sobrevivência de uma pessoa com ferimentos graves ou queimaduras é a mudança do pH do sangue. Uma das primeiras providências de um paramédico é administrar fluidos intravenosos.

Os processos metabólicos normalmente mantêm o pH do sangue humano dentro de uma pequeno intervalo (7,35–7,45). Para controlar o pH do sangue, o corpo usa principalmente o sistema iônico ácido carbônico/hidrogenocarbonato (bicarbonato). A razão normal entre HCO_3^- e H_2CO_3 no sangue é 20:1, com a maior parte do ácido carbônico na forma de CO_2 dissolvido. Quando a concentração de HCO_3^- aumenta muito em relação à de H_2CO_3, o pH do sangue sobe. Se o pH sobe acima da faixa normal, a condição é chamada de *alcalose*. Inversamente, o pH do sangue decresce quando a razão decresce. Quando o pH do sangue está abaixo da faixa normal, a condição é chamada de *acidose*. Como essas condições são muito perigosas e podem resultar em morte em questão de minutos, é crítico determinar a causa do desbalanço do pH e tratá-la imediatamente.

Pacientes que sofreram ferimentos traumáticos devem receber imediatamente uma solução intravenosa, para combater os sintomas de choque e ajudar a manter o pH do sangue.

O corpo mantém o pH do sangue por meio de dois mecanismos principais: a respiração e a excreção. A concentração de ácido carbônico é controlada pela respiração: à medida que exalamos, retiramos o CO_2 de nosso sistema e, com isso, eliminamos também H_2CO_3. A diminuição da concentração de ácidos aumenta o pH do sangue. Respirando mais rápida e profundamente, aumentamos a quantidade de CO_2 exalado e, assim, a concentração de ácido carbônico no sangue decresce e o pH do sangue aumenta. A concentração do íon hidrogenocarbonato é controlada pela taxa de excreção na urina.

A *acidose respiratória* ocorre quando a respiração é reduzida e aumenta a concentração de CO_2 no sangue. Asma, pneumonia, enfisema ou a inalação de fumaça podem causar acidose respiratória. O mesmo pode ocorrer com qualquer condição que reduza a capacidade de respiração de uma pessoa. A acidose respiratória é geralmente tratada com um ventilador mecânico para facilitar a respiração da vítima. A exalação melhorada aumenta a eliminação de CO_2 e aumenta o pH do sangue. Em muitos casos de asma, o uso de produtos químicos pode também facilitar a respiração abrindo as passagens comprimidas dos brônquios.

A *acidose metabólica* é causada pela liberação excessiva de ácido láctico e outros produtos ácidos do metabolismo na corrente sanguínea. Estes ácidos entram na corrente sanguínea e reagem com o íon hidrogenocarbonato para produzir H_2CO_3, mudando, assim, a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 para um valor menor. Exercícios pesados, diabetes e jejuns podem produzir acidose metabólica. A reação normal do corpo é aumentar a taxa de respiração para eliminar um pouco do CO_2. Assim, ofegamos intensamente quando corremos morro acima.

A acidose metabólica pode também ocorrer quando uma pessoa está gravemente queimada. O plasma sanguíneo vaza do sistema circulatório para a área afetada, produzindo edema (inchaço) e reduzindo o volume de sangue. Se a área queimada é grande, essa perda de sangue pode ser suficiente para reduzir o seu fluxo e o fornecimento de oxigênio para todos os tecidos do corpo. A falta de oxigênio, por sua vez, leva os tecidos a produzirem uma quantidade excessiva de ácido láctico, causando acidose metabólica. Para minimizar a redução do pH, a pessoa machucada respira mais fortemente para eliminar o excesso de CO_2. Entretanto, se o volume de sangue cai abaixo dos níveis para os quais o corpo pode compensar, ocorre um ciclo vicioso no qual o fluxo de sangue decresce ainda mais, a pressão do sangue cai, a eliminação de CO_2 diminui e a acidose se torna mais grave. Diz-se que as pessoas nesse estado estão em *choque*. Elas morrerão se não forem tratadas imediatamente.

Os perigos do choque são evitados ou tratados por infusão intravenosa de grandes volumes de uma solução contendo sal que é isotônica com o sangue (tem a mesma pressão osmótica do sangue), geralmente a solução conhecida como *solução de Ringer lactada*. O líquido adicionado aumenta o volume e o fluxo de sangue, o que melhora a distribuição do oxigênio. A razão $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$, então, aumenta em direção à normalidade, permitindo, assim, que a pessoa gravemente machucada sobreviva.

A *alcalose respiratória* é o aumento do pH associado à respiração excessiva. A hiperventilação, que pode ser proveniente de ansiedade ou de febre alta, é uma causa comum. O corpo pode controlar o pH do sangue em um indivíduo hiperventilado provocando desmaios, que resultam em uma respiração mais lenta. Uma intervenção que pode evitar o desmaio é fazer a pessoa hiperventilada respirar dentro de um saco de papel, o que permite que uma grande parte do CO_2 expirado seja inspirado de volta.

A *alcalose metabólica* é o aumento do pH resultante de doença ou de ingestão química. Vomitar repetidamente ou usar diuréticos em excesso podem causar alcalose metabólica. Mais uma vez, o corpo compensa, desta vez pela redução da taxa de respiração.

Exercícios relacionados: 12.101 e 12.102.

Leitura complementar: J. C. Charles and R. L. Heilman, "Metabolic acidosis," *Hospital Physician*, March 2005, pp. 37-42. J. Squires, "Artificial blood," *Science*, vol. 295, Feb. 8, 2002, pp. 1002-1005. Lynn Taylor and Norman P. Curthoys, "Glutamine Metabolism: Role in Acid-Base Balance," *Biochemistry and Molecular Biology Education*, vol. 32, no. 5, 2004, pp. 291-304.

Este quadro inclui contribuições de B. A. Pruitt, M.D., and A. D. Mason, M.D., U. S. Army Institute of Surgical Research.

Como calcular o pH durante uma titulação ácido forte-base forte

BASE CONCEITUAL

Durante a titulação de um ácido forte com uma base forte, a variação do pH é governada pelas espécies mais importantes em solução. Como a base conjugada do ácido forte tem efeito pequeno no pH, este é determinado pela espécie em excesso, o ácido forte ou a base forte.

PROCEDIMENTO

Primeiramente, use a estequiometria da reação para obter a quantidade de ácido ou de base em excesso

Etapa 1 Calcule a quantidade de íons H_3O^+ (se o analito é um ácido forte) ou íons OH^- (se o analito é uma base forte) na solução original do analito a partir do produto da molaridade do analito e seu volume (use $n_J = V[J]$, em que J é H_3O^+ ou OH^-).

Etapa 2 Calcule a quantidade de íons OH^- (se o titulante é uma base forte) ou íons H_3O^+ (se o titulante é um ácido forte) no volume de titulante adicionado a partir do produto da molaridade do titulante e seu volume (use $n_J = V[J]$, em que J é OH^- ou H_3O^+).

Etapa 3 Escreva a reação estequiométrica da reação de neutralização e use a estequiometria da reação para encontrar a quantidade dos íons H_3O^+ (ou íons OH^- se o analito é uma base forte) que permanece na solução do analito após a reação de todo o titulante adicionado. Subtraia a quantidade de H_3O^+ ou íons OH^- que reagiram da quantidade inicial de íons H_3O^+ ou OH^-.

Depois, determine a concentração.

Etapa 4 Divida a quantidade remanescente de íons H_3O^+ (ou OH^-) pelo volume total das soluções combinadas, $V = V_{analito} + V_{titulante}$ para encontrar a molaridade dos íons H_3O^+ (ou OH^-) na solução, a partir de $[J] = n_J/V$.

Finalmente, calcule o pH.

Etapa 5 Se o ácido estiver em excesso, calcule o logaritmo negativo da molaridade de H_3O^+ para encontrar o pH. Se a base estiver em excesso, encontre o pOH e converta-o em pH usando a relação $pH + pOH = pK_w$.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 12.4.

EXEMPLO 12.4

Cálculo de pontos da curva de pH de uma titulação ácido forte-base forte

Suponha que estamos titulando uma solução na qual o analito é 25,00 mL de uma solução 0,250 M de NaOH(aq) e o titulante é uma solução 0,340 M de HCl(aq). (a) Calcule o pH da solução original de analito e (b) o novo pH após a adição de 5,00 mL do ácido titulante.

Antecipe Após a adição de um pequeno volume do ácido titulante, devemos esperar que o valor do pH inicial diminua.

PLANEJE Para a parte (a) determine o pOH da solução e converta-o para pH. Para a parte (b) siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 12.1

O que devemos levar em conta? Que existe tanto ácido (ou base) que a autoprotólise da água não contribui para o pH.

RESOLVA (a) Inicialmente, o pOH do analito é $pOH = -\log 0{,}250 = 0{,}602$, logo o pH da solução é $pH = 14{,}00 - 0{,}602 = 13{,}40$. Este é o ponto A da Figura 12.4. (b) Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 12.1

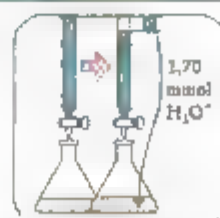
Etapa 1 Encontre a quantidade de íons OH^- inicialmente presente a partir de $n_J = V[J]$.

$$n(OH^-) = (25{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}250\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 6{,}25 \times 10^{-3}\ mol$$
$$= 6{,}25\ mmol$$

Etapa 2 Encontre a quantidade de íons H_3O^+ fornecida pelo titulante a partir de De $n_J = V[J]$.

$$n(H_3O^+) = (5{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}340\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 1{,}70 \times 10^{-3}\ mol$$
$$= 1{,}70\ mmol$$

Continua →

EXEMPLO 12.4 *Continuação*

Etapa 3 Escreva a equação balanceada da reação de neutralização.

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

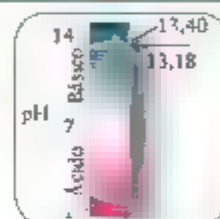
Encontre a quantidade de OH^- remanescente a partir de 1 mol de NaOH = 1 mol de HCl, após a reação de todos os íons H_3O^+ adicionados.

$$n(OH^-)_{final} = 6{,}25 - 1{,}70 \text{ mmol}$$
$$= 4{,}55 \text{ mmol}$$

Etapa 4 Encontre a concentração de íons OH^- a partir do volume total da solução e $[J] = n_J/V$.

$$[OH^-] = \frac{4{,}55 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(25{,}00 + 5{,}00) \times 10^{-3} \text{ L}} = 0{,}152 \text{ mol L}^{-1}$$

Etapa 5 Calcule o pH a partir de $pOH = -\log [OH^-]$ e depois $pH = pK_w - pOH$.

$$pOH = -\log(0{,}152) = 0{,}82, \quad pH = 14{,}00 - 0{,}82 = 13{,}18$$

Este é o ponto B na Fig 12.4.

Avalie Note que, como esperado, o pH diminuiu, porém muito pouco. Essa pequena mudança é coerente com a pequena inclinação da curva de pH no começo da titulação.

Teste 12.5A Qual é o pH de uma solução resultante da adição de mais 5,00 mL de HCl(aq) ao analito?

[*Resposta:* 12,91, ponto C]

Teste 12.5B Qual é o pH da solução resultante da adição de outros 2,00 mL de HCl(aq) ao analito?

Sabemos que, experimentalmente, o pH muda abruptamente próximo ao ponto estequiométrico. Suponha que atingimos o ponto estequiométrico da titulação descrita no Exemplo 12.4 e então adicionamos mais 1,00 mL de HCl(aq). Para ecoutrar o valor numérico da mudança de pH, seguimos as etapas da Caixa de Ferramentas 12.1, como no Exemplo 12.4, exceto que agora o ácido está em excesso. Encontraremos que, após a adição, o pH caiu para 2,1 (ponto D na Fig. 12.4). Este ponto está bem abaixo do pH (igual a 7) do ponto estequiométrico, embora somente 1 mL de excesso de ácido tenha sido adicionado.

Na titulação de um ácido forte com uma base forte ou de uma base forte com um ácido forte, o pH muda lentamente no início, depois muda rapidamente, passando por pH = 7 no ponto estequiométrico, e, então, novamente muda lentamente.

12.5 Titulações ácido forte-base fraca e ácido fraco-base forte

1 Ácido fórmico

Em muitas titulações, uma solução – o analito ou o titulante – contém um ácido ou uma base fraca, e a outra contém uma base ou um ácido forte. Por exemplo, se quiséssemos conhecer a concentração do ácido fórmico, o ácido fraco encontrado no veneno da formiga (1), poderíamos titulá-lo com hidróxido de sódio. Por outro lado, se quiséssemos conhecer a concentração da amônia, uma base fraca, em uma amostra de solo, poderíamos titulá-la com ácido clorídrico, um ácido forte. Os ácidos fracos não são normalmente titulados com bases fracas porque o ponto estequiométrico é muito difícil de localizar.

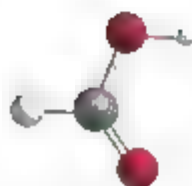
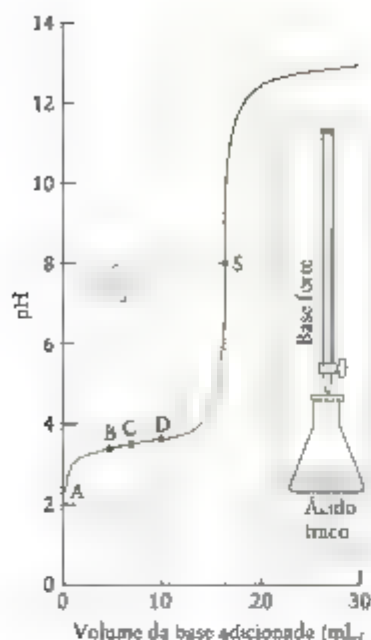



FIGURA 12.6 Curva de pH da titulação de um ácido fraco com uma base forte: 25,00 mL de uma solução 0,100 M de HCOOH(aq) com uma solução 0,150 M de NaOH(aq). O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH > 7 porque o ânion CHO_2^- é uma base. Os demais pontos da curva são explicados no texto e no Exemplo 12.6.

FIGURA 12.7 Curva típica de pH da titulação de uma base fraca com um ácido forte. O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH < 7 porque o sal formado na reação de neutralização tem um cátion ácido.

As Figuras 12.6 e 12.7 mostram as diferentes curvas de pH encontradas experimentalmente para esses dois tipos de titulação. Observe que o ponto estequiométrico não ocorre em pH = 7. Além disso, embora o pH mude com rapidez considerável próximo ao ponto estequiométrico, ele não o faz tão abruptamente, como no caso das titulações ácido forte-base forte.

O pH do ponto estequiométrico depende das propriedades do tipo de sal formado na reação de neutralização. Na titulação de ácido fórmico, HCOOH, com hidróxido de sódio, a seguinte reação ocorre:

$$HCOOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaHCO_2(aq) + H_2O(l)$$

No ponto estequiométrico, a solução consiste em formato de sódio, $NaHCO_2$, e água. Como os íons Na^+ praticamente não afetam o pH e o íon formato, HCO_2^- (2), é uma base, a solução é básica, e o pH > 7. O mesmo ocorre com o ponto estequiométrico da titulação de qualquer ácido fraco com uma base forte. No ponto estequiométrico da titulação da amônia em água com ácido clorídrico, o soluto é cloreto de amônio. Como os íons Cl^- não afetam apreciavelmente o pH e NH_4^+ é um ácido, espera-se pH < 7. O mesmo ocorre com o ponto estequiométrico da titulação de qualquer base fraca com um ácido forte.

2 Íon formato

EXEMPLO 12.5

Estimativa do pH do ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte

Estime o pH do ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de uma solução 0,100 M de HCOOH(aq) com uma solução 0,150 M de NaOH(aq).

Antecipe Decida se o sal presente no ponto estequiométrico fornece um íon que age como uma base fraca ou como um ácido fraco. No primeiro caso, espere pH > 7; no segundo, pH < 7. Neste caso, o ânion do sal é básico, logo devemos esperar pH > 7.

PLANEJE Para calcular o pH do ponto estequiométrico, proceda como nos Exemplos 11.10 ou 11.11, observando que a quantidade de sal no ponto estequiométrico é igual à quantidade inicial de ácido e que o volume é o volume total das soluções de analito e titulante. O K_b de uma base fraca está relacionado ao Ka de seu ácido conjugado por $K_a \times K_b = K_w$. K_a está listado na Tabela 11.1.

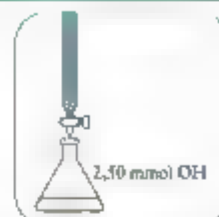
O que devemos levar em conta? Que a autoprotólise da água não tem efeito significativo no pH.

Continua →

EXEMPLO 12.5 Continuação

RESOLVA O sal presente no ponto estequiométrico, o formato de sódio, fornece os íons formato que são básicos, logo, espere pH > 7. Da Tabela 11.1, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$ para o ácido fórmico e, portanto, $K_b = K_w/K_a = 5{,}6 \times 10$

Encontre a quantidade inicial de HCOOH na solução do analito a partir de $n_J = V[J]$

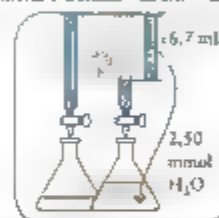
$$n(\text{HCOOH}) = (2{,}500 \times 10^{-2}\ \text{L}) \times (0{,}100\ \text{mol·L}^{-1})$$
$$= 2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol ou } 2{,}50\ \text{mmol}$$

Encontre a quantidade de OH^- necessária para reagir com o HCOOH usando a estequiometria da reação, 1 mol de OH^- ≏ 1 mol de HCOOH.

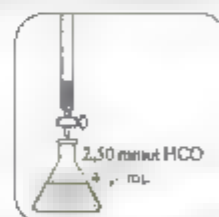
$$n(\text{OH}^-) = (2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol HCOOH}) \times \frac{1\ \text{mol OH}^-}{1\ \text{mol HCOOH}}$$
$$= 2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol OH}^- \quad (\text{ou } 2{,}50\ \text{mmol OH}^-)$$

A quantidade de HCO_2^- na solução no ponto estequiométrico é igual à quantidade de OH^- adicionada

$$n(\text{HCO}_2^-) = 2{,}50\ \text{mmol}$$

Encontre o volume do titulante que contém esta quantidade de OH^- a partir de $V = n_J/[J]$.

$$V_{\text{adicionado}} = \frac{2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}150\ \text{mol·L}^{-1}}$$
$$= 1{,}67 \times 10^{-2}\ \text{L ou } 16{,}7\ \text{mL}$$

Encontre o volume total da solução no ponto estequiométrico a partir de $V_{\text{final}} = V_{\text{inicial}} + V_{\text{adicionado}}$

$$V_{\text{final}} = 25{,}00 + 16{,}7\ \text{mL}$$
$$= 41{,}7\ \text{mL}$$

Encontre a concentração de íons HCO_2^- no ponto estequiométrico a partir de $[J] = n_J/V$

$$[\text{HCO}_2^-] = \frac{2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{4{,}17 \times 10^{-2}\ \text{L}} = 0{,}0600\ \text{mol·L}^{-1}$$

Agora, já conhecemos a composição da solução no ponto estequiométrico e podemos calcular o pH da solução seguindo o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.2. O equilíbrio em questão é

$$\text{HCO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(aq) + \text{OH}^-(aq) \qquad K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_2^-]}$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

	HCO_2^-	HCOOH	OH^-
Etapa 1 Molaridade inicial	0,0600	0	0
Etapa 2 Variação de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade de equilíbrio	$0{,}0600 - x$	x	x

Etapa 4 De $K_b = [HCOOH][OH^-]/[HCO_2^-]$,

$$5{,}6 \times 10^{-11} = \frac{x \times x}{0{,}0600 - x}$$

Supondo que $x << 0{,}0600$, a forma aproximada desta expressão é:

$$5{,}6 \times 10^{-11} \approx \frac{x^2}{0{,}0600}$$

Cuja solução é

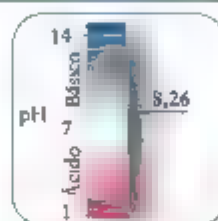
$$x = (5{,}6 \times 10^{-11} \times 0{,}0600)^{1/2} = 1{,}8 \times 10^{-6}$$

De acordo com a etapa 3, a concentração de OH^- é 1,8 μmol·L^{-1}, que é cerca de 18 vezes maior do que a concentração dos íons OH^- da autoprotólise da água (0,10 μmol·L^{-1}), logo, é razoável ignorar a autoprotólise. Podemos, então, escrever

$$pOH = -\log(1{,}8 \times 10^{-6}) = 5{,}74$$

e, portanto,

De pH + pOH = pK_w,

$$pH = 14{,}00 - 5{,}74 = 8{,}26 \text{ ou cerca de } 8{,}3$$

Avalie No ponto estequiométrico, pH > 7, como era esperado.

Teste 12.6A Calcule o pH no ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de uma solução 0,010 M de HClO(aq) com uma solução 0,020 M de KOH(aq). Veja a Tabela 11.1 para o K_a.

[*Resposta*: 9,67]

Teste 12.6B Calcule o pH no ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de uma solução 0,020 M de NH_3(aq) com uma solução 0,015 M de HCl(aq). (Para NH_4^+, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$.)

Agora, considere a forma geral da curva de pH. A mudança lenta no pH em torno da metade do percurso para o ponto estequiométrico indica que a solução age como um tampão nessa região (veja a Fig. 12.3). Na metade do percurso da titulação, [HA] = [A^-] e pH = pK_a. Na verdade, uma forma de preparar um tampão ácido é neutralizar com base forte metade da quantidade de ácido fraco presente. O patamar da curva próximo a pH = pK_a ilustra claramente a capacidade de uma solução tampão de estabilizar o pH da solução. Além do mais, agora já sabemos como determinar o pK_a. Tudo que precisamos fazer é construir a curva de pH, durante uma titulação, identificar o pH na metade do percurso até o ponto estequiométrico e registrar o pK_a como igual ao pH desse ponto (Fig. 12.8). Para obter o pK_b de uma base forte, determine o pK_a da mesma maneira e use pK_a + pK_b = pK_w. Os valores encontrados nas Tabelas 11.1 e 11.2 foram obtidos desse modo.

Bem além do ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte, o pH depende somente da concentração da base forte, que está em excesso. Por exemplo, suponha que adicionamos vários litros de uma base forte de uma enorme bureta. A quantidade de sal produzido na reação de neutralização seria insignificante em relação à concentração da base em excesso. O pH seria o do titulante praticamente puro (a solução original da base).

Já vimos como estimar o pH do analito inicial, em que só o ácido fraco ou a base fraca está presente (ponto A na Figura 12.6, por exemplo), bem como o pH do ponto estequiométrico (ponto S). Entre esses dois pontos estão pontos que correspondem a uma solução mista contendo um pouco de ácido fraco (ou base) e um pouco de sal. Podemos, portanto, usar as técnicas descritas na Caixa de Ferramentas 12.2 e o Exemplo 12.6 para explicar o formato da curva.

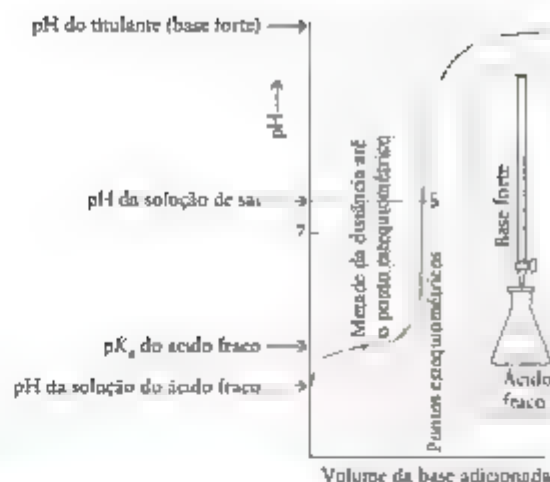



FIGURA 12.8 O pK_a de um ácido pode ser determinado por titulação de um ácido fraco com uma base forte, e localização do pH da solução depois da adição da metade do volume de ácido necessário para atingir o ponto estequiométrico. O pH nesse ponto é igual ao pK_a.

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.2 Como calcular o pH durante a titulação de um ácido fraco ou uma base fraca

BASE CONCEITUAL

O pH é governado pela espécie de soluto mais abundante em solução. Com a adição de uma base forte a uma solução de um ácido fraco, forma-se um sal da base conjugada do ácido fraco. Esse sal afeta o pH e deve ser levado em conta, como nas soluções tampão. A Tabela 12.2 mostra as regiões encontradas durante uma titulação e o equilíbrio principal a levar em conta em cada região.

PROCEDIMENTO

O procedimento é semelhante ao da Caixa de Ferramentas 12.1, exceto por uma etapa adicional, necessária para calcular o pH do equilíbrio de transferência de próton.

Use a estequiometria da reação para obter a quantidade de ácido ou base em excesso

Comece por escrever a equação química da reação e depois:

Etapa 1 Calcule a quantidade de ácido fraco ou base fraca na solução original do analito use $n_1 = V_{analito}[J]$.

Etapa 2 Calcule a quantidade de íons OH^- (ou H_3O^+ se o titulante é um ácido) no volume de titulante adicionado use $n_2 = V_{titulante}[J]$.

Etapa 3 Use a estequiometria da reação para calcular as seguintes quantidades:

- Titulação de ácido fraco com uma base forte: a quantidade de base conjugada formada na reação de neutralização e a quantidade de ácido fraco que permanece.
- Titulação de base fraca com um ácido forte: a quantidade de ácido conjugado formado na reação de neutralização e a quantidade de base fraca que permanece.

Determine a concentração

Etapa 4 Encontre as molaridades iniciais do ácido conjugado e da base em solução use $[J] = n/V$, em que V é o volume total da solução, $V = V_{analito} + V_{titulante}$.

Determine o pH

Etapa 5 Use uma tabela de equilíbrio para encontrar a concentração de H_3O^+ em um ácido fraco ou a concentração de OH^- em uma base fraca. Alternativamente, se as concentrações de ácido ou base conjugados calculadas na etapa 4 são grandes em relação à concentração de íons hidrônio, use-as na expressão de K_a ou a equação de Henderson-Hasselbalch para determinar o pH. Em cada caso, se o pH for menor do que 6 ou maior do que 8, suponha que a autoprotólise da água não afeta significativamente o pH. Se necessário, converta K_a em K_b usando $K_w = K_a \times K_b$.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 12.6.

TABELA 12.2 Resumo de equilíbrios das titulações de ácidos fracos e bases fracas

Ponto da titulação	Espécie principal	Equilíbrio de transferência de próton	Caixa de Ferramentas relacionada
1 Ácido fraco HA titulado com base forte		$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	
inicial	HA	$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	11.1
região tampão	HA, A^-		12.2
ponto estequiométrico*	A^-	$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$	11.2
2 Base fraca, B, titulada com ácido forte			
inicial	B	$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$	11.2
região tampão	B, HB^+	$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$	12.2
ponto estequiométrico†	HB^+	$HB^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(aq)$	11.1

*Esta é uma solução de um sal com um ânion básico.
†Esta é uma solução de um sal com um cátion ácido.

EXEMPLO 12.6

Cálculo do pH antes do ponto estequiométrico na titulação de um ácido fraco com uma base forte

Calcule o pH de (a) uma solução 0,100 M de HCOOH(aq) e (b) uma solução obtida pela adição de 5,00 mL de uma solução 0,150 M de NaOH(aq) a 25,00 mL do ácido. Use $K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$ para HCOOH.

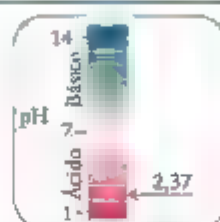
Antecipe Quando uma base forte é adicionada, parte do ácido fraco é neutralizada, logo devemos esperar que o pH aumente de (a) até (b).

PLANEJE Para (a) use o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.1. Para a parte (b) use o procedimento da Caixa de Ferramentas 12.2.

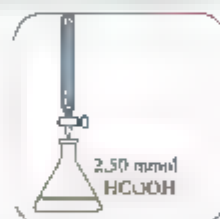
O que devemos levar em conta? Que a autoprotólise da água não contribui significativamente para o pH, logo o ácido fórmico, um ácido fraco, é ligeiramente desprotonado.

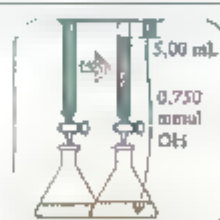
RESOLVA

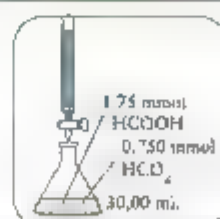
(a) De $[H_3O^+] = (K_a[HA])^{1/2}$ e $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log(1{,}8 \times 10^{-4} \times 0{,}100)^{1/2}$$
$$= 2{,}37$$

(b) A equação química é $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$.

Etapa 1 Encontre a quantidade inicial de HCOOH a partir de $n_J = V[J]$.

$$n(HCOOH) = (2{,}500 \times 10^{-2}\ L) \times (0{,}100\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 2{,}50 \times 10^{-3}\ mol\ (2{,}50\ mmol)$$

Etapa 2 Encontre a quantidade de OH^- adicionado a partir de $n_J = V[J]$.

$$n(OH^-) = (5{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}150\ mol \cdot L^{-1})$$
$$= 7{,}50 \times 10^{-4}\ mol\ (0{,}750\ mmol)$$

Etapa 3 Determine as quantidades de HCOOH e HCO_2^- após a neutralização usando 1 mol de $OH^- \approx$ 1 mol de HCOOH e 1 mol de $OH^- \approx$ 1 mol de HCO_2^-.

0,750 mmol de OH^- produz 0,750 mmol de HCO_2^- e deixa 2,50 − 0,750 mmol = 1,75 mmol de HCOOH

Etapa 4 Encontre as concentrações de ácido e da base conjugada usando $[J] = n_J/V$, em que o volume total é $V = V_{analito} + V_{titulante}$.

$$[HCOOH] = \frac{1{,}75 \times 10^{-3}\ mol}{(25{,}00 + 5{,}00) \times 10^{-3}\ L} = 0{,}0583\ mol \cdot L^{-1}$$

$$[HCO_2^-] = \frac{7{,}50 \times 10^{-4}\ mol}{(25{,}00 + 5{,}00) \times 10^{-3}\ L} = 0{,}0250\ mol \cdot L^{-1}$$

Continua →

EXEMPLO 12.6 *Continuação*

Etapa 5 Determine o pH. O equilíbrio de transferência de prótons para HCOOH em água é

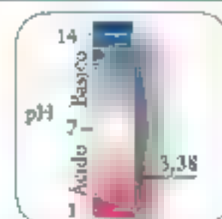
$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$$

Segundo a Tabela 11.1, o pK_a do ácido fórmico é 3,75. Supondo que não houve mudança apreciável das concentrações do ácido e da base devido à desprotonação do HCOOH, podemos escrever

---

De $pH = pK_a + \log([HCO_2^-]/[HCOOH])$,

$$pH = 3{,}75 + \log\frac{0{,}0250}{0{,}0583}$$

$$= 3{,}38$$

Avalie pH = 3,38 corresponde a $[H_3O^+] = 4{,}2 \times 10^{-4}$, o ponto B da Figura 12.6, e, como se esperava, a contribuição da autoprotólise é desprezível. Como predito, o pH da solução mista (3,38) é maior do que o do ácido original (2,37).

Teste 12.7A Calcule o pH da solução após a adição de mais 5,00 mL de uma solução 0,150 M de NaOH(aq).

[***Resposta***: 3,93, ponto D]

Teste 12.7B Calcule o pH da solução após a adição de outros 5,00 mL da solução 0,150 M de NaOH(aq).

A Figura 12.8 resume as mudanças no pH da solução durante a titulação de um ácido fraco com uma base forte. Na metade do percurso até o ponto estequiométrico, o pH é igual ao pK_a do ácido. O pH é maior do que 7 no ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte. O pH é menor do que 7 no ponto estequiométrico da titulação de uma base fraca com um ácido forte.

12.6 Indicadores ácido-base

Um método simples, confiável e rápido de determinar o pH de uma solução e de acompanhar uma titulação é usar um **medidor de pH**, que utiliza um eletrodo especial para medir a concentração de H_3O^+. Um titulador automático monitora, continuamente, o pH da solução de analito. Ele detecta o ponto estequiométrico ao responder à mudança rápida

FIGURA 12.9 Titulador automático comercial. O ponto estequiométrico da titulação é detectado pela mudança rápida de pH que ocorre em sua vizinhança. O pH é monitorado eletronicamente. À medida que a reação ocorre, a mudança de pH pode ser ilustrada graficamente, como mostra a tela do monitor.

TABELA 12.3 Mudanças de cor dos indicadores*

Indicador	pK_{In}	Faixa de pH da mudança de cor	Cor da forma ácida	Cor da forma básica
azul de timol	1,7	1,2 até 2,8	vermelho	amarelo
alaranjado de metila	3,4	3,2 até 4,4	vermelho	amarelo
azul de bromofenol	3,9	3,0 até 4,6	amarelo	azul
verde de bromocresol	4,7	3,8 até 5,4	amarelo	azul
vermelho de metila	5,0	4,8 até 6,0	vermelho	amarelo
tornassol	6,5	5,0 até 8,0	vermelho	azul
azul de bromotimol	7,1	6,0 até 7,6	amarelo	azul
vermelho de fenol	7,9	6,6 até 8,0	amarelo	vermelho
azul de timol	8,9	8,0 até 9,6	amarelo	azul
fenolftaleína	9,4	8,2 até 10,0	incolor	cor-de-rosa
amarelo de alizarina R	11,2	10,1 até 12,0	amarelo	vermelho
alizarina	11,7	11,0 até 12,4	vermelho	violeta

*As cores das formas ácidas e básicas, mostradas à direita, são apenas uma representação simbólica das cores verdadeiras.

FIGURA 12.10 O ponto estequiométrico de uma titulação ácido-base pode ser detectado pela mudança de cor de um indicador. Aqui, vemos as cores de soluções que contêm algumas gotas de fenolftaleína em (da esquerda para a direita) pH 7,0; 8,5; 9,4 (seu ponto final); 9,8 e 12,0. No ponto final, as concentrações das formas ácido conjugado e base do indicador são iguais.

característica do pH (Fig. 12.9). Outra técnica comum é detectar o ponto estequiométrico usando um indicador. Um **indicador ácido-base** é um corante, solúvel em água, cuja cor depende do pH. A mudança rápida de pH que ocorre no ponto estequiométrico de uma titulação é, assim, sinalizada pela mudança instantânea da cor do corante em resposta ao pH.

Um indicador ácido-base muda de cor com o pH porque ele é um ácido fraco que tem uma cor na forma de ácido (HIn, em que In significa indicador) e outra na forma de base conjugada (In^-). A mudança de cor acontece porque o próton muda a estrutura da molécula de HIn e faz a absorção de luz ser diferente na forma HIn e na forma In^-. Quando a concentração de HIn é muito maior do que a de In^-, a solução tem a cor da forma ácida do indicador. Quando a concentração de In^- é muito maior do que a de HIn, a solução tem a cor da forma básica do indicador.

Como é um ácido fraco, o indicador participa de um equilíbrio de transferência de próton:

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq) \qquad K_{In} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

O **ponto final** de um indicador é o ponto em que as concentrações de suas formas ácida e básica são iguais: $[HIn] = [In^-]$. Quando substituímos essa igualdade na expressão de K_{In}, vemos que, no ponto final, $[H_3O^+] = K_{In}$. Isto é, a mudança de cor ocorre quando

$$pH = pK_{In} \qquad (4)^*$$

A cor começa a mudar perceptivelmente em torno de 1 unidade de pH antes do pK_{In} e se completa efetivamente em torno de 1 unidade de pH após o pK_{In}. A Tabela 12.3 fornece os valores de pK_{In} de alguns indicadores comuns.

3

4

Um indicador comum é a fenolftaleína (Fig. 12.10). A forma do ácido desta molécula orgânica (3) é incolor e a forma da base conjugada (4) é cor-de-rosa. A estrutura da forma básica da fenolftaleína permite que os elétrons se deslocalizem pelos três anéis semelhantes ao benzeno e o aumento de deslocalização é, em parte, a causa da mudança de cor. O pK_{In} da fenolftaleína é 9,4, logo, o ponto final acontece em uma solução fracamente básica. O tornassol, outro indicador bem-conhecido, tem $pK_{In} = 6,5$. Ele é vermelho em $pH < 5$ e azul em $pH > 8$.

Existem muitos indicadores na natureza. Por exemplo, o mesmo composto é responsável pela cor vermelha das papoulas e azul das centáureas azuis: o pH da seiva é diferente nas duas plantas. A cor das hortênsias também depende da acidez da seiva e pode ser controlada modificando-se a acidez do solo (Fig. 12.11).

O *ponto final* é uma propriedade do indicador. O *ponto estequiométrico* é uma propriedade da reação química que ocorre durante a titulação. É importante selecionar um indicador com um ponto final próximo do ponto estequiométrico da titulação de interesse

FIGURA 12.11 A cor destas hortênsias depende da acidez do solo no qual elas se desenvolvem. O solo ácido produz flores azuis, o solo alcalino produz flores cor-de-rosa.

(Fig. 12.12). Na prática, o pK_{In} do indicador deve estar no intervalo de cerca de ±1 unidade de pH do ponto estequiométrico da titulação:

$$pK_{In} \approx \text{pH (no ponto estequiométrico)} \pm 1$$

A fenolftaleína pode ser usada em titulações com um ponto estequiométrico próximo a pH = 9, como a titulação de um ácido fraco com uma base forte. O alaranjado de metila muda de cor entre pH = 3,2 e pH = 4,4 e pode ser usado na titulação de uma base fraca com um ácido forte. Idealmente, indicadores para titulações de ácido forte e base forte devem ter pontos finais próximos a pH 7. Entretanto, em titulações de ácido forte e base forte, o pH muda rapidamente em várias unidades de pH, e até mesmo a fenolftaleína pode ser usada. A Tabela 12.3 inclui as faixas de pH em que vários indicadores podem ser usados.

Os indicadores ácido-base são ácidos fracos que mudam de cor próximo a pH = pK_{In}. O indicador escolhido deve ter seu ponto final próximo do ponto estequiométrico da titulação.

12.7 Estequiometria das titulações de ácidos polipróticos

Como muitos sistemas biológicos usam ácidos polipróticos e seus ânions para controlar o pH, temos de nos familiarizar com as curvas de pH das titulações polipróticas e de ser capazes de determinar o pH durante essas titulações. A titulação de um ácido poliprótico é muito semelhante à de um ácido monoprótico, exceto que existem tantos pontos estequiométricos quanto o número de átomos de hidrogênio ácidos. Precisamos, portanto, ter em mente as principais espécies em solução em cada etapa, como vimos nas Seções 11.16 e 11.17 e resumimos nas Figs. 11.21 e 11.22.

Suponha que estamos titulando o ácido triprótico H_3PO_4 com uma solução de NaOH. A Figura 12.13 mostra a curva de pH determinada experimentalmente. Note que existem três pontos estequiométricos (B, D e F) e três regiões tampão (A, C e E). Em cálculos de pH desses sistemas, supomos que, à medida que adicionamos a solução do hidróxido, o NaOH inicialmente reage completamente com o ácido para formar a base conjugada diprótica $H_2PO_4^-$:

$$H_3PO_4(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(B)}$$

No ponto A, o sistema está na primeira região-tampão e pH = pK_{a1}. O pH na primeira região-tampão é determinado pelo equilíbrio de transferência de prótons entre as moléculas de H_3PO_4 e os íons $H_2PO_4^-$ produzidos na titulação.

Quando todas as moléculas do ácido H_3PO_4 tiverem perdido seus primeiros prótons ácidos, o sistema estará em B e as espécies principais em solução serão $H_2PO_4^-$ e o íon só-

FIGURA 12.12 Idealmente, um indicador deveria ter uma mudança de cor abrupta próximo do ponto estequiométrico da titulação, pH = 7 em uma titulação ácido forte-base forte. Entretanto, a mudança no pH é tão abrupta que fenolftaleína pode ser usada. A fenolftaleína também pode ser usada para detectar o ponto estequiométrico de uma titulação ácido fraco-base forte, mas o alaranjado de metila não pode. Porém, a mudança de cor do alaranjado de metila pode ser usada para uma titulação base fraca-ácido forte. A fenolftaleína não pode, porque a mudança de cor ocorre bastante longe do ponto estequiométrico.

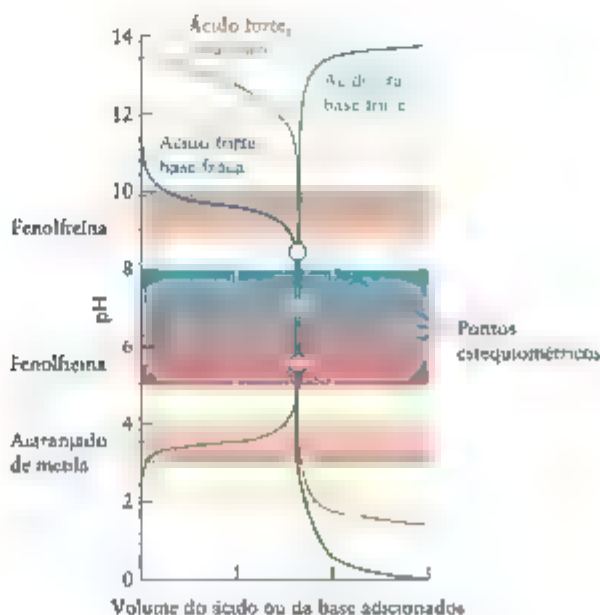
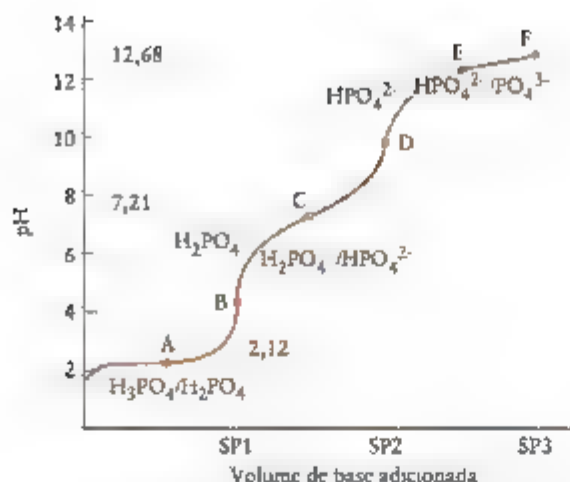



FIGURA 12.13 Variação do pH da solução do analito durante a titulação de um ácido triprótico (ácido fosfórico) e principais espécies presentes na solução nos primeiros dois pontos estequiométricos (B e D) e nos pontos em que metade do titulante necessário para atingir um ponto estequiométrico foi adicionada (A, C e E). Compare este diagrama com a Fig. 11.22. Os pontos SP1, SP2 e SP3 correspondem aos volumes de base necessários para atingir os três pontos estequiométricos. Os pontos A a F são explicados no texto.

dio. O ponto B é o primeiro ponto estequiométrico e, para atingi-lo, precisamos fornecer 1 mol de NaOH para cada mol de H_3PO_4.

Se continuarmos a adicionar base, ela reagirá com o íon $H_2PO_4^-$ para formar a base conjugada do ácido, HPO_4^{2-}:

$$H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(C)}$$

No ponto C, o sistema está na segunda região-tampão e pH = pK_{a2}. Uma quantidade suficiente de base nos levará ao segundo ponto estequiométrico, D. As espécies principais em solução são HPO_4^{2-} e o íon sódio, que formam uma solução de Na_2HPO_4(aq). Para atingir o segundo ponto estequiométrico, foi necessário usar um segundo mol de NaOH para cada mol de H_3PO_4 originalmente presente. Até agora foram adicionados 2 mols de NaOH para cada mol de H_3PO_4 presente.

A adição de mais base levará HPO_4^{2-} ao íon fosfato, PO_4^{3-}:

$$HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(D)}$$

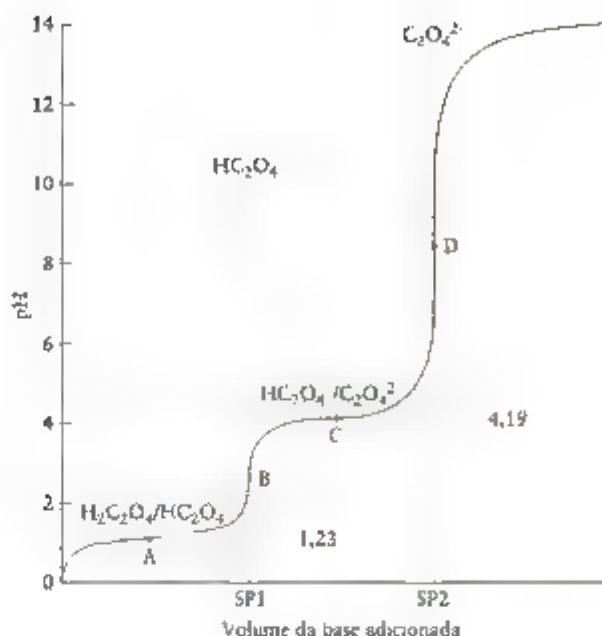
No ponto E, o sistema está na terceira região-tampão e pH = pK_{a3}. Quando essa reação estiver completa, as espécies em solução serão os íons PO_4^{3-} e os íons sódio. Para atingir esse ponto estequiométrico (F no gráfico), foi necessário usar mais um mol de OH^- para cada mol de H_3PO_4 inicialmente presente. Neste ponto, 3 mols de OH^- foram adicionados para cada mol de H_3PO_4. Note que o terceiro ponto estequiométrico (ponto F) não é tão claro, principalmente porque K_{a3} é comparável a K_w. Em consequência, ele não é detectado em titulações.

A Figura 12.14 mostra a curva de pH de um ácido diprótico, como o ácido oxálico, $H_2C_2O_4$. Existem dois pontos estequiométricos (B e D) e duas regiões-tampão (A e C). As espécies mais importantes na solução em cada ponto estão indicadas. Note que é preciso usar duas vezes mais base para atingir o segundo ponto estequiométrico do que para atingir o primeiro.

Teste 12.8A Que volume de uma solução 0,010 M de NaOH(aq) é necessário para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico e (b) o segundo ponto estequiométrico na titulação de 25,00 mL de uma solução 0,010 M de H_2SO_3(aq)?

[*Resposta:* (a) 25 mL; (b) 50. mL]

Teste 12.8B Que volume de uma solução 0,020 M de NaOH(aq) é necessário para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico; e (c) o terceiro ponto estequiométrico na titulação de 30,00 mL de uma solução 0,010 M de H_3PO_4(aq)?

FIGURA 12.14 Variação do pH da solução do analito durante a titulação de um ácido diprótico (ácido oxálico) e principais espécies presentes na solução nos dois pontos estequiométricos (B e D) e nos pontos em que metade do titulante necessário para atingir um ponto estequiométrico foi adicionado (A e C). Compare este diagrama com a Fig. 11.21. Os pontos SP1 e SP2 correspondem aos volumes de base necessários para atingir os dois pontos estequiométricos.

Podemos prever o pH de qualquer ponto na titulação de um ácido poliprótico com uma base forte usando a estequiometria da reação para identificar o estágio da titulação atingido. Depois, temos de identificar as principais espécies de soluto presentes naquele ponto e o equilíbrio de transferência de prótons que determina o pH.

Teste 12.9A Uma amostra de 25,0 mL de uma solução 0,200 M de H_3PO_4(aq) foi titulada com uma solução 0,100 M de NaOH(aq). Identifique as espécies principais em solução após a adição dos seguintes volumes da solução de NaOH: (a) 70,0 mL, (b) 100,0 mL.

[*Resposta:* (a) Entre o primeiro e o segundo pontos estequiométricos, Na^+ da base, $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}; (b) no segundo ponto estequiométrico, Na^+ e HPO_4^{2-}.]

Teste 12.9B Uma amostra de 20,0 mL de uma solução 0,100 M de H_2S(aq) foi titulada com 0,300 M de uma solução de NaOH(aq). Identifique as espécies principais em solução após a adição dos seguintes volumes da solução de NaOH: (a) 5,0 mL; (b) 13,4 mL.

A titulação de um ácido poliprótico tem um ponto estequiométrico correspondente à remoção de cada átomo de hidrogênio ácido. O pH de uma solução de ácido poliprótico que está sendo titulada é estimado examinando-se as espécies principais em solução e o equilíbrio de transferência de prótons que determina o pH.

EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE

Até aqui, focalizamos apenas os equilíbrios que envolvem transferência de prótons em água. Vamos, agora, aplicar os mesmos princípios ao equilíbrio que existe entre um sal sólido e seus íons dissolvidos em uma solução saturada. Podemos usar a constante de equilíbrio da dissolução de uma substância para predizer a solubilidade de um sal e controlar a formação de precipitado. Esses métodos são usados em laboratório para separar e analisar misturas de sais. Eles também têm importantes aplicações práticas no tratamento do esgoto sanitário, na extração de minerais da água do mar, na formação e perda de ossos e dentes, e no ciclo global do carbono.

12.8 Produto de solubilidade

A constante do equilíbrio entre um sólido e seus íons dissolvidos é chamada de **produto de solubilidade**, K_{ps}, do soluto. Por exemplo, o produto de solubilidade do sulfato de bismuto, Bi_2S_3, é definido como

$$Bi_2S_3(s) \rightleftharpoons 2\,Bi^{3+}(aq) + 3\,S^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = (a_{Bi^{3+}})^2(a_{S^{2-}})^3$$

K_{ps} é também chamado de *constante do produto de solubilidade* ou, simplesmente, *constante de solubilidade*.

Como as concentrações dos íons em uma solução de um sal pouco solúvel são pequenas, podemos considerar, como fizemos para as soluções de ácidos e bases fracas (Seção 11.7), que podemos aproximar K_{ps} usando concentrações molares:

$$K_{ps} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

O Bi_2S_3 sólido não aparece na expressão de K_{ps} porque ele é um sólido puro e sua atividade é 1 (Seção 10.2). Um produto de solubilidade é usado da mesma maneira que qualquer outra constante de equilíbrio. Entretanto, como interações íon-íon em eletrólitos concentrados podem complicar sua interpretação, o produto de solubilidade é geralmente aplicado apenas a sais pouco solúveis. Outra complicação que surge quando lidamos com compostos quase insolúveis é que a dissociação de íons raramente é completa. Uma solução saturada de PbI_2, por exemplo, contém concentrações apreciáveis de agregados de íons PbI^+ e PbI_2. Na melhor das hipóteses, os cálculos quantitativos descritos a seguir são apenas estimativas.

Uma das maneiras mais fáceis de determinar K_{ps} é medir a **solubilidade molar** do composto, isto é, a concentração molar do composto em uma solução saturada, porém existem métodos mais avançados e mais exatos. A Tabela 12.4 fornece alguns valores experimentais. Nos cálculos seguintes, usamos s para simbolizar o valor numérico da solubilidade molar expressa em mols por litro. Assim, se a solubilidade molar de um composto é 65 μmol·L^{-1} (isto é, $6,5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}), escrevemos $s = 6,5 \times 10^{-5}$.

Os métodos eletroquímicos de determinação dos produtos de solubilidade são discutidos na Seção 13.8.

TABELA 12.4 Produtos de solubilidade, em 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}	Composto	Fórmula	K_{ps}
brometo de chumbo(II)	$PbBr_2$	$7,9 \times 10^{-5}$	hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-17}$
brometo de cobre(I)	$CuBr$	$4,2 \times 10^{-8}$	iodato de chumbo(II)	$Pb(IO_3)_2$	$2,6 \times 10^{-13}$
brometo de prata	$AgBr$	$7,7 \times 10^{-13}$	iodato de cobre(II)	$Cu(IO_3)_2$	$1,4 \times 10^{-7}$
carbonato de bário	$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$	iodato de crômio(III)	$Cr(IO_3)_3$	$5,0 \times 10^{-6}$
carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$8,7 \times 10^{-9}$	iodeto de chumbo(II)	PbI_2	$1,4 \times 10^{-8}$
carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$	iodeto de cobre(I)	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$
carbonato de prata	Ag_2CO_3	$6,2 \times 10^{-12}$	iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
cloreto de chumbo(II)	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$	iodeto de prata	AgI	$8,5 \times 10^{-17}$
cloreto de cobre(I)	$CuCl$	$1,0 \times 10^{-6}$	oxalato de cobre(II)	CuC_2O_4	$2,9 \times 10^{-8}$
cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$2,6 \times 10^{-18}$	sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$
cloreto de prata	$AgCl$	$1,6 \times 10^{-10}$	sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$
fluoreto de bário	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	sulfato de chumbo(II)	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
fluoreto de cálcio	CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$	sulfeto de antimônio	Sb_2S_3	$1,7 \times 10^{-93}$
fluoreto de chumbo(II)	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$	sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1,0 \times 10^{-97}$
fluoreto de magnésio	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$	sulfeto de chumbo(II)	PbS	$8,8 \times 10^{-29}$
fosfato de amônio e magnésio	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$	sulfeto de cobre(I)	Cu_2S	$2,0 \times 10^{-47}$
hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	$1,0 \times 10^{-33}$	sulfeto de cobre(II)	CuS	$1,3 \times 10^{-36}$
hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$	sulfeto de ferro(II)	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$
hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-14}$	sulfeto de mercúrio(II), preto	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
hidróxido de ferro(III)	$Fe(OH)_3$	$2,0 \times 10^{-39}$	sulfeto de mercúrio(II), vermelho	HgS	$1,4 \times 10^{-53}$
hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$1,1 \times 10^{-11}$	sulfeto de prata	Ag_2S	$6,3 \times 10^{-51}$
hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-18}$	sulfeto de zinco	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
hidróxido de prata	$AgOH$	$1,5 \times 10^{-8}$			

EXEMPLO 12.7

Determinação do produto de solubilidade

A solubilidade molar do cromato de prata, Ag_2CrO_4, é 65 $\mu mol \cdot L^{-1}$, em 25°C. Determine o valor de K_{ps} do cromato de prata em 25°C.

Antecipe Como a solubilidade molar é pequena, devemos esperar um número pequeno para K_{ps}.

PLANEJE É preciso escrever, primeiro, a equação química do equilíbrio e a expressão do produto de solubilidade. Para avaliar K_{ps}, temos de conhecer as molaridades de cada tipo de íon formado pelo sal. Podemos determiná-las a partir da solubilidade molar e das relações estequiométricas entre as espécies.

O que devemos levar em conta? Que o sal dissocia completamente em água e que o ânion não é protonado pela água.

RESOLVA

Escreva a equação química.

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

Escreva a expressão do produto de solubilidade.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

A partir de 2 mols $Ag^+ \simeq 1$ mol Ag_2CrO_4 e 65 $\mu mol \cdot L^{-1} = 6{,}5 \times 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$,

$$[Ag^+] = 2s = 2 \times (6{,}5 \times 10^{-5})$$

A partir de 1 mol $CrO_4^{2-} \simeq 1$ mol Ag_2CrO_4,

$$[CrO_4^{2-}] = s = 6{,}5 \times 10^{-5}$$

De $K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3$,

$$K_{ps} = 4 \times (6{,}5 \times 10^{-5})^3 = 1{,}1 \times 10^{-12}$$

Avalie Como esperado, K_{ps} é muito pequeno.

Teste 12.10A A solubilidade molar do iodato de chumbo(II), $Pb(IO_3)_2$, em 25°C, é 40 $\mu mol \cdot L^{-1}$. Qual é o valor de K_{ps} do iodato de chumbo(II)?

[***Resposta:*** $2{,}6 \times 10^{-13}$]

Teste 12.10B A solubilidade molar do brometo de prata, AgBr, em 25°C, é 0,88 $\mu mol \cdot L^{-1}$. Qual é o valor de K_{ps} do brometo de prata?

EXEMPLO 12.8

Estimativa da solubilidade molar a partir do produto de solubilidade

De acordo com a Tabela 12.4, $K_{ps} = 5{,}0 \times 10^{-6}$ para o iodato de crômio(III) em água, em 25°C. Estime a solubilidade molar do composto em 25°C.

PLANEJE Escreva a expressão do produto de solubilidade em função da solubilidade molar, levando em conta as relações estequiométricas dadas pela equação química do equilíbrio e resolva para a solubilidade molar.

O que devemos levar em conta? Que o sal dissocia completamente em água e que o ânion não é protonado pela água.

RESOLVA Considere o sal completamente dissociado.

Escreva a equação química.

$$Cr(IO_3)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\,IO_3^-(aq)$$

Escreva a expressão do produto de solubilidade.

$$K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3$$

A partir de 1 mol Cr^{3+} ≏ 1 mol $Cr(IO_3)_3$,

$[Cr^{3+}] = s$

A partir de 3 mols IO_3^- ≏ 1 mol $Cr(IO_3)_3$,

$[IO_3^-] = 3s$

Escreva a expressão de K_{ps} em termos de s

$K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$

A partir de $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$,

$s = \{(5{,}0 \times 10^{-6})/27\}^{1/4} = 0{,}021$

Uma nota em boa prática. Um modo de obter a raiz quártica é obter a raiz quadrada duas vezes em sucessão.

A solubilidade molar do $Cr(IO_3)_3$ é, portanto, 0,021 mol·L^{-1}.

Teste 12.11A O produto de solubilidade do sulfato de prata, Ag_2SO_4, é $1{,}4 \times 10^{-5}$. Estime a solubilidade molar do sal.

[*Resposta:* 15 mmol·L^{-1}]

Teste 12.11B O produto de solubilidade do fluoreto de chumbo(II), PbF_2, é $3{,}7 \times 10^{-8}$. Estime a solubilidade molar do sal.

O produto de solubilidade é a constante do equilíbrio entre um sal dissolvido e seus íons em uma solução saturada.

12.9 Efeito do íon comum

Às vezes, temos de precipitar um íon de um sal pouco solúvel. Por exemplo, íons de metais pesados, como o chumbo e o mercúrio, podem ser removidos da água de estações de tratamento por precipitação na forma de hidróxidos. Entretanto, como os íons estão em equilíbrio dinâmico com o sal sólido, alguns íons dos metais pesados permanecem em solução. Como podemos remover uma quantidade maior dos íons?

Podemos usar o princípio de Le Chatelier como guia. Ele diz que, se adicionarmos um segundo sal ou um ácido que fornece um dos mesmos íons – um "íon comum" – a

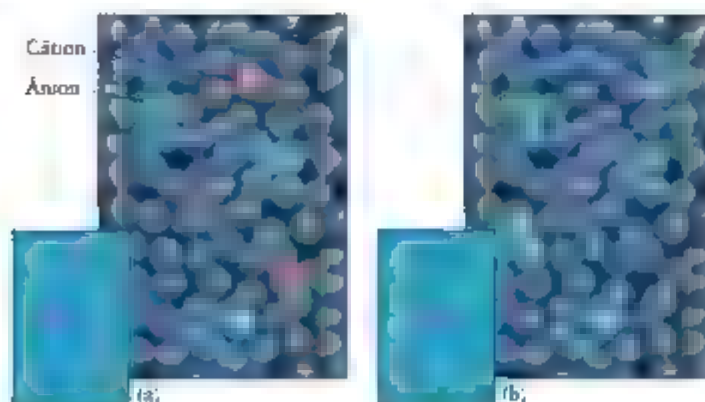



FIGURA 12.15 Se a concentração de um dos íons de um sal ligeiramente solúvel aumenta, a concentração do outro decresce, para manter um valor constante de K_{ps}. (a) Os cátions (em cor-de-rosa) e os ânions (em verde) em solução. (b) Quando mais ânions são adicionados (juntamente com os íons espectadores que não são mostrados), a concentração de cátions decresce. Em outras palavras, a solubilidade do composto original é reduzida pela presença de um íon comum. No detalhe, o fundo azul representa o solvente (água).

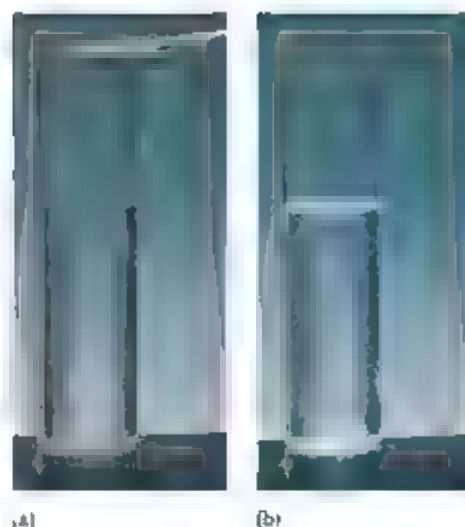



FIGURA 12.16 (a) Solução saturada de acetato de zinco em água. (b) Quando íons acetato são adicionados, na forma de um cristal de acetato de sódio sólido na espátula mostrada na parte (a), a solubilidade do acetato de zinco é reduzida significativamente e mais acetato de zinco precipita.

uma solução saturada de um sal, então o equilíbrio tende a se ajustar, diminuindo a concentração dos íons adicionados (Fig. 12.15). Em outras palavras, a solubilidade do sal original decresce e ele precipita. Podemos concluir que a adição de íons OH^-, em excesso, à água deveria precipitar mais íons dos metais pesados na forma de hidróxidos. A diminuição da solubilidade provocada pela adição de um íon comum é chamada de **efeito do íon comum.**

Podemos entender quantitativamente o efeito do íon comum determinando como a mudança de concentração de um dos íons afeta o produto de solubilidade. Suponha que temos uma solução saturada de cloreto de prata em água.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

Experimentalmente, $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$, em 25°C, e a solubilidade molar do AgCl em água é 13 $\mu mol \cdot L^{-1}$. Se adicionamos cloreto de sódio à solução, a concentração de íons Cl^- aumenta. Para que a constante de equilíbrio permaneça constante, a concentração de íons Ag^+ deve decrescer. Como existe, agora, menos Ag^+ em solução, a solubilidade de AgCl é menor em uma solução de NaCl do que em água pura. Um efeito semelhante ocorre quando dois sais que têm um íon em comum são misturados (Fig. 12.16).

Prever o valor numérico do efeito do íon comum é difícil. Como os íons interagem fortemente uns com os outros, cálculos simples de equilíbrio raramente são válidos: as atividades dos íons diferem consideravelmente de suas molaridades. Entretanto, ainda podemos ter uma ideia da dimensão do efeito do íon comum resolvendo a expressão de K_{ps} em uma equação para a concentração de um íon que não seja o íon comum.

Ponto para pensar: Será que a adição de outro sal, *sem* um íon comum, afeta a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel?

EXEMPLO 12.9

Estimativa do efeito de um íon comum sobre a solubilidade

Estime a solubilidade do cloreto de prata em uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de NaCl(aq), em 25°C.

Antecipe Devido à presença de um íon comum, devemos esperar que a solubilidade do AgCl em uma solução de NaCl(aq) seja inferior à solubilidade em água.

PLANEJE Escreva a equação do produto de solubilidade e resolva para a concentração dos íons prata.

O que devemos levar em conta? Que a concentração de íons cloreto do AgCl é insignificante em comparação com a dos íons cloreto da solução de cloreto de sódio.

RESOLVA Para uma dada concentração de íons Cl^-, a concentração de íons Ag^+ deve satisfazer K_{ps}.

De $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$,

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

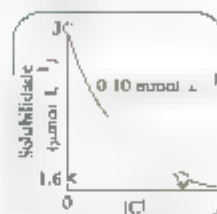
Segue-se que o cloreto de prata dissolve em uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de NaCl(aq), em que $[Cl^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}, até que a concentração de íons Ag^+ seja

---

Com $[Cl^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} e $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$,

$$[Ag^+] = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{1{,}0 \times 10^{-4}}$$

$$= 1{,}6 \times 10^{-6}$$

Solubilidade (μmol·L^{-1})
0,10 mmol·L^{-1}
1,6
0
[Cl$^-$]

Avalie A concentração dos íons Ag^+ e, por sua vez, a solubilidade das fórmulas unitárias de AgCl é 1,6 μmol·L^{-1}, que é 10 vezes menor do que a solubilidade do AgCl em água pura, como esperado.

Teste 12.12A Qual é a solubilidade molar aproximada do carbonato de cálcio em uma solução 0,20 M de $CaCl_2$(aq)?

[*Resposta:* 44 nmol·L^{-1}]

Teste 12.12B Qual é a solubilidade molar aproximada do brometo de prata em uma solução 0,10 M de $CaBr_2$(aq)?

O efeito do íon comum é a redução da solubilidade de um sal pouco solúvel por adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum com ele.

12.10 Predição da precipitação

Às vezes, é importante saber em que condições um precipitado se forma. Por exemplo, ao analisar uma mistura de íons, podemos querer que só precipite um tipo de íon, para separá-lo da mistura. Vimos, na Seção 10.5, como predizer a direção em que uma reação ocorre examinando os valores relativos de Q, o quociente de reação, e K, a constante de equilíbrio. Pode-se usar exatamente as mesmas técnicas para decidir se um precipitado tem probabilidade de se formar ou não, a partir dos íons de duas soluções de dois eletrólitos misturadas. Neste caso, a constante de equilíbrio é o produto de solubilidade, K_{ps}, e o quociente da reação é denominado Q_{ps}. Quando as concentrações dos íons são altas, Q_{ps} é maior do que K_{ps}, e ocorre precipitação. O valor de Q_{ps} se iguala a K_{ps} (Fig. 12.17).

FIGURA 12.17 As grandezas relativas do quociente de solubilidade, Q_{ps}, e a constante do produto de solubilidade, K_{ps}, são usadas para decidir se um sal irá dissolver (à esquerda) ou precipitar (à direita). Quando as concentrações dos íons em solução são baixas (à esquerda), Q_{ps} é menor do que K_{ps}; quando as concentrações são elevadas (à direita), Q_{ps} é maior do que K_{ps}.

EXEMPLO 12.10

Predição da formação de precipitado quando duas soluções são misturadas

Suponha que misturamos duas soluções de igual volume, uma sendo 0,2 M de $Pb(NO_3)_2$(aq) e a outra 0,2 M de KI(aq) em água em 25°C. Será que haverá precipitação de iodeto de chumbo(II)?

Antecipe Como as concentrações de íons Pb^{2+} e I^- são altas e o produto de solubilidade do PbI_2 é pequeno, devemos esperar precipitação.

PLANEJE Calcule, inicialmente, os novos valores das concentrações de íons na solução misturada, antes da ocorrência de reação. Neste caso, como volumes iguais foram misturados, o volume final é duas vezes maior e as novas molaridades passam a ser a metade dos valores originais.

O *que devemos levar em conta?* Que o iodeto de chumbo está totalmente dissociado em água.

SOLUÇÃO Sabemos, pela Tabela 12.4, que $K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$ para PbI_2, em 25°C.

Escreva a equação química e sua constante de equilíbrio.

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq), \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Calcule as novas molaridades dos íons.

$$Pb^{2+}(aq): (0,2\ mol{\cdot}L^{-1})/2 = 0,1\ mol{\cdot}L^{-1}$$

$$I^-(aq): (0,2\ mol{\cdot}L^{-1})/2 = 0,1\ mol{\cdot}L^{-1}$$

De $Q_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$,

$$Q_{ps} = 0,1 \times (0,1)^2 = 1 \times 10^{-3}$$

Avalie O valor de Q_{ps} é consideravelmente maior do que K_{ps}, logo, como previsto, ocorrerá precipitação (Fig. 12.18).

Teste 12.13A Será que haverá formação de um precipitado de cloreto de prata quando 200. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ M de $AgNO_3$(aq) e 900. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-6}$ M de KCl(aq) forem misturados? Considere a dissociação completa.

[***Resposta:*** Não ($Q_{ps} = 1,5 \times 10^{-11} < K_{ps}$)]

Teste 12.13B Será que haverá formação de um precipitado de fluoreto de bário quando 100. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de $Ba(NO_3)_2$(aq) e 200. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de KF(aq) forem misturados? Ignore a possível protonação do F^-.

FIGURA 12.18 A adição de algumas gotas de solução de nitrato de chumbo(II) a uma solução de iodeto de potássio provoca a precipitação imediata de iodeto de chumbo(II), amarelo.

Um sal precipita se Q_{ps} é maior do que K_{ps}.

12.11 Precipitação seletiva

É, às vezes, possível separar cátions diferentes, em uma solução, pela adição de um sal solúvel que contém um ânion com o qual eles formam sais insolúveis. Por exemplo, a água do mar é uma mistura de muitos íons diferentes. É possível precipitar o íon magnésio da água do mar pela adição de íons hidróxido. Entretanto, outros cátions também estão presentes. A concentração de cada um deles e as solubilidades relativas de seus hidróxidos determinam que cátion precipitará primeiro quando uma certa quantidade de hidróxido for adicionada. A separação de dois componentes é mais eficiente quando o Q_{ps} excede o K_{ps} de uma espécie, mas é significativamente menor do que o K_{ps} da segunda espécie. O Exemplo 12.11 ilustra uma estratégia de predição da ordem de precipitação.

EXEMPLO 12.11

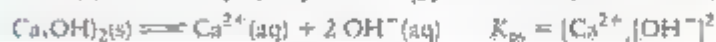
Predição da ordem de precipitação

Uma amostra de água de mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: 0,050 mol·L^{-1} de $Mg^{2+}(aq)$ e 0,010 mol·L^{-1} de $Ca^{2+}(aq)$. (a) Use as informações da Tabela 12.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita com a adição progressiva de NaOH sólido. Dê a concentração de OH^- quando a precipitação de cada um deles começar. Suponha que não há mudança de volume com a adição de NaOH e que a temperatura é 25°C. (b) Se o primeiro composto a precipitar é $X(OH)_2$, calcule a concentração de íons X^{2+} que permanecem em solução quando o segundo íon precipita.

Antecipe Em (a), como $K_{ps}(Mg(OH)_2)$ é muito menor do que $K_{ps}(Ca(OH)_2)$, e as fórmulas são semelhantes, devemos esperar que $Mg(OH)_2$ irá precipitar primeiro. Em (b), como uma grande parte do íon X^{2+} precipitou na forma de $X(OH)_2$ e não está mais em solução, devemos esperar que sua concentração seja muito baixa quando o segundo íon precipitar.

PLANEJE Um sal começa a precipitar quando as concentrações de seus íons são tais que $Q_{ps} > K_{ps}$. (a) Calcule o valor de $[OH^-]$ necessário para a precipitação de cada sal escrevendo a expressão de K_{ps} para cada sal e, então, substituindo os dados fornecidos. (b) Calcule a concentração restante do primeiro cátion a precipitar substituindo o valor de $[OH^-]$ na expressão de K_{ps} para aquele hidróxido.

RESOLVA (a) Escreva a equação química e K_{ps} para a dissolução de $Ca(OH)_2$.

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

e da Tabela 12.4, $K_{ps} = 5{,}5 \times 10^{-6}$. Então:

Encontre $[OH^-]$ a partir de $K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$ na forma $[OH^-] = (K_{ps}/[Ca^{2+}])^{1/2}$.

$$[OH^-] = \left(\frac{5{,}5 \times 10^{-6}}{0{,}010}\right)^{1/2}$$

$$= 0{,}023$$

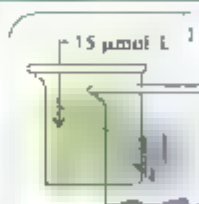
Escreva a equação química e K_{ps} para a dissolução de $Mg(OH)_2$.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

e da Tabela 12.4, $K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-11}$

Encontre $[OH^-]$ a partir de $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ na forma $[OH^-] = (K_{ps}/[Mg^{2+}])^{1/2}$.

$$[OH^-] = \left(\frac{1{,}1 \times 10^{-11}}{0{,}050}\right)^{1/2}$$

$$= 1{,}5 \times 10^{-5}$$

Avalie Podemos concluir que os hidróxidos precipitam na ordem $Mg(OH)_2$, em $1{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1} de $OH^-(aq)$ e $Ca(OH)_2$, em 0,023 mol·L^{-1} de $OH^-(aq)$.

(b) Encontre a concentração de íons magnésio quando $[OH^-] = 0{,}023$:

Encontre $[Mg^{2+}]$ a partir de $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ na forma $[Mg^{2+}] = K_{ps}/[OH^-]^2$.

$$[Mg^{2+}] = \frac{1{,}1 \times 10^{-11}}{(0{,}023)^2} = 2\text{[illegible]} \times 10^{\text{[illegible]}}$$

Avalie A concentração de íons magnésio que permanece em solução quando $Ca(OH)_2$ começa a precipitar é muito pequena.

Continua →

EXEMPLO 12.11 Continuação

Teste 12.14A Carbonato de potássio é adicionado a uma solução que contém as seguintes concentrações de cátions: 0,030 mol·L^{-1} de $Mg^{2+}(aq)$ e 0,0010 mol·L^{-1} de $Ca^{2+}(aq)$. (a) Use as informações da Tabela 12.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita quando a concentração de K_2CO_3 aumenta e diga qual é a concentração de CO_3^{2-} quando começar a precipitação de cada um. (b) Calcule a concentração do primeiro íon que precipita quando o segundo íon precipita.

[***Resposta:*** (a) $CaCO_3$ precipita primeiro, em 8,7 μmol·L^{-1} de CO_3^{2-}, depois, $MgCO_3$, em 0,33 mmol·L^{-1} de CO_3^{2-}. (b) 26 μmol·L^{-1} Ca^{2+}]

Teste 12.14B O íon cloreto é adicionado a uma solução que contém as seguintes concentrações de sais solúveis: 0,020 mol·L^{-1} de $Pb(NO_3)_2(aq)$ e 0,0010 mol·L^{-1} de $AgNO_3(aq)$. (a) Use as informações da Tabela 12.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita quando a concentração de íon cloreto aumenta e diga qual é a concentração de Cl^- quando começar a precipitação de cada um. (b) Calcule a concentração do primeiro íon que precipita quando o segundo íon precipita.

Uma mistura de íons em solução pode ser separada por adição de um ânion de carga oposta, com o qual eles formam sais de solubilidades muito diferentes.

12.12 Dissolução de precipitados

Quando um precipitado se forma durante a análise qualitativa dos íons de uma solução, pode ser necessário redissolvê-lo para identificar o cátion ou o ânion. Uma estratégia é remover um dos íons do equilíbrio de solubilidade, para que o precipitado continue a dissolver ao buscar inutilmente o equilíbrio. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido, como o hidróxido de ferro(III), esteja em equilíbrio com seus íons em solução:

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$$

Para dissolver mais sólido, podemos adicionar ácido. Os íons H_3O^+ do ácido removem os íons OH^-, convertendo-os em água, e $Fe(OH)_3$ dissolve.

Muitos precipitados de carbonatos, sulfitos e sulfetos podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido para formar um gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, $ZnCO_3$ sólido está em equilíbrio com seus íons.

$$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Os íons CO_3^{2-} reagem com ácido para formar CO_2:

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\,HNO_3(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + 2\,NO_3^-(aq)$$

A dissolução de carbonatos por ácido é um resultado indesejado da chuva ácida, que já danificou muitos monumentos históricos de mármore e de pedra calcária (Fig. 12.19; o mármore e a pedra calcária são formas de carbonato de cálcio).

(a)

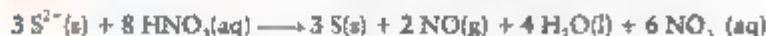
(b)

FIGURA 12.19 O estado das inscrições em baixo relevo da Agulha de Cleópatra piorou muito, devido à ação de chuva ácida: (a) após 3.500 anos no Egito, (b) após mais 90 anos no Central Park, na cidade de Nova York, nos Estados Unidos da América.

Outro procedimento para remover um íon de uma solução é mudar sua identidade alterando seu estado de oxidação. Os íons de metal em precipitados muito insolúveis de sulfetos de metais pesados podem ser dissolvidos pela oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar. Por exemplo, o sulfeto de cobre(II), CuS, participa do equilíbrio

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

A adição de ácido nítrico, porém, oxida os íons sulfeto a enxofre elementar:

$$3\,S^{2-}(s) + 8\,HNO_3(aq) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) + 6\,NO_3^-(aq)$$

Essa oxidação complicada remove os íons sulfeto do equilíbrio e os íons Cu^{2+} se dissolvem na forma de $Cu(NO_3)_2$.

Alguns precipitados dissolvem quando a temperatura muda. Essa estratégia é usada para purificar precipitados. A mistura é aquecida para dissolver o sólido e filtrada para remover impurezas insolúveis. Quando a temperatura cai, o sólido precipita novamente e é removido da solução por uma segunda filtração. A formação de íons complexos (Seção 12.13) também pode ser usada para dissolver íons de metais.

A solubilidade de um sólido pode ser aumentada pela remoção de um íon da solução. Pode-se usar um ácido para dissolver hidroxidos, sulfetos, sulfitos ou carbonatos precipitados. O ácido nítrico pode ser usado para oxidar sulfetos de metais a enxofre e um sal solúvel. Alguns sólidos podem dissolver por mudança da temperatura.

12.13 Formação de íons complexos

A solubilidade de sais pode aumentar se conseguirmos "esconder" íons em solução porque então o processo de dissolução continua, na tentativa de alcançar o equilíbrio. Para remover um íon, podemos usar o fato de que muitos cátions de metais são ácidos de Lewis (Seção 11.2). Quando um ácido e uma base de Lewis reagem, eles formam uma ligação covalente coordenada e o produto é chamado de **complexo de coordenação**. Veremos, nesta seção, os complexos em que o ácido de Lewis é um cátion de metal, como Ag^+. Um exemplo é a formação de $Ag(NH_3)_2^+$ quando uma solução de amônia, uma base de Lewis em água é adicionada a uma solução que contém íons prata:

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

Na presença de amônia em quantidade suficiente, todo o precipitado de halogeneto de prata se dissolve. Um procedimento semelhante é usado para remover a emulsão de halogeneto de prata de filmes fotográficos já expostos à luz, após a revelação. Nesse caso, o reagente usado para formar o íon complexo é o íon tiossulfato, $S_2O_3^{2-}$:

$$Ag^+(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$$

A formação de complexo remove alguns íons Ag^+ da solução. Como resultado, para manter o valor de K_{ps}, mais cloreto de prata se dissolve. A formação de complexo *aumenta* a solubilidade de um composto pouco solúvel.

Para tratar quantitativamente a formação de complexos, temos de lembrar que a formação de complexos e a dissolução do sal são processos de equilíbrio. Podemos escrever

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \qquad (E)$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \qquad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \qquad (F)$$

A constante de equilíbrio da formação do íon complexo é chamada de **constante de formação, K_f**. Em 25°C, $K_f = 1{,}6 \times 10^7$ para a reação F. Valores para outros complexos estão na Tabela 12.5. O Exemplo 12.12 mostra como usá-los.

EXEMPLO 12.12

Cálculo da solubilidade molar quando há formação de complexo

Calcule a solubilidade molar do cloreto de prata em uma solução 0,10 M de $NH_3(aq)$, sabendo que $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$ para o cloreto de prata e $K_f = 1{,}6 \times 10^7$ para o complexo entre amônia e íons Ag^+, $Ag(NH_3)_2^+$.

Antecipe Como os íons prata formam um complexo com amônia, devemos esperar que a solubilidade do cloreto de prata seja maior na solução de amônia do que em água.

Continua →

TABELA 12.5 Constantes de formação em água, em 25°C

Equilíbrio	K_f
$Ag^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$	$5{,}6 \times 10^{8}$
$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$	$1{,}6 \times 10^{7}$
$Au^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Au(CN)_2^-(aq)$	$2{,}0 \times 10^{38}$
$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	$1{,}2 \times 10^{13}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\,Cl^-(aq) \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}(aq)$	$1{,}2 \times 10^{5}$
$Fe^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	$7{,}7 \times 10^{36}$
$Ni^{2+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$	$5{,}6 \times 10^{8}$

EXEMPLO 12.12 *Continuação*

O que devemos levar em conta? Que a reação de amônia com água não afeta significativamente este equilíbrio.

PLANEJE Em primeiro lugar, escreva a equação química do equilíbrio entre o soluto sólido e o complexo em solução como a soma das equações dos equilíbrios de solubilidade e de formação de complexo. A constante do equilíbrio total é, portanto, o produto das constantes de equilíbrio dos dois processos. Depois, construa uma tabela de equilíbrio e resolva para as concentrações, no equilíbrio, dos íons em solução.

RESOLVA O equilíbrio total é a soma das reações E e F:

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A constante de equilíbrio da reação total é o produto das constantes de equilíbrio das duas reações:

$$K = K_{ps} \times K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

Como 1 mol AgCl ≏ 1 mol Cl^-, a solubilidade molar de AgCl é dada pela equação $s = [Cl^-]$. Da equação geral balanceada, temos que $[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$ na solução saturada. A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações, em mols por litro, é

	NH_3	$Ag(NH_3)_2^+$	Cl^-
Etapa 1 Molaridade inicial	0,10	0	0
Etapa 2 Variação de molaridade	$-2x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade de equilíbrio	$0,10 - 2x$	x	x

Agora, determine o valor de K e use a informação da tabela.

De $K = K_{ps} \times K_f$,

$$K = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1,6 \times 10^7) = 2,6 \times 10^{-3}$$

Encontre $[Cl^-]$ a partir de $K = [Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]/[NH_3]^2$.

$$K = \frac{x \times x}{(0,10 - 2x)^2} = 2,6 \times 10^{-3}$$

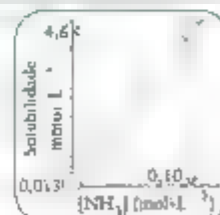
Obtenha a raiz quadrada de cada lado.

$$\frac{x}{0,10 - 2x} = 5,1 \times 10^{-2}$$

Resolva para x.

$$x = 5,1 \times 10^{-2} \times (0,10 - 2x)$$

Logo,

$$x = 4,6 \times 10^{-3}$$

Avalie Da Etapa 3, $x = [Ag(NH_3)_2^+] = 4,6 \times 10^{-3}$. Logo, a solubilidade molar do cloreto de prata em uma solução 0,10 M de $NH_3(aq)$ é 4,6 mmol·L^{-1}, mais de 100 vezes a solubilidade molar do cloreto de prata em água pura (13 μmol·L^{-1}), como esperado.

Teste 12.15A Use os dados das Tabelas 12.4 e 12.5 para calcular a solubilidade molar do brometo de prata em uma solução 1,0 M de $NH_3(aq)$.

[*Resposta:* 3,5 mmol·L^{-1}]

Teste 12.15B Use os dados das Tabelas 12.4 e 12.5 para calcular a solubilidade molar do sulfeto de cobre(II) em uma solução 1,2 M de $NH_3(aq)$.

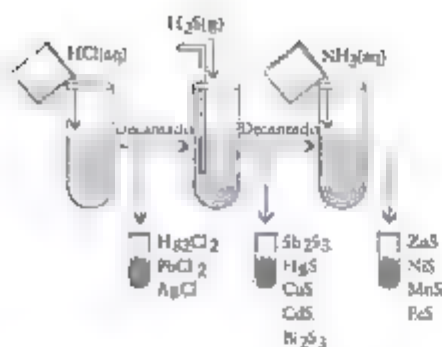



FIGURA 12.20 Parte de um esquema simples de análise qualitativa usado para separar determinados cátions. Na primeira etapa, três cátions se separam como cloretos insolúveis. Na segunda etapa, cátions que formam sulfetos muito insolúveis são removidos por precipitação em pH baixo e, na terceira etapa, os cátions remanescentes são precipitados como sulfetos em um pH mais elevado.

A solubilidade de um sal aumenta se ele puder formar um íon complexo com outras espécies em solução.

12.14 Análise qualitativa

A formação de complexos, a precipitação seletiva e o controle do pH de uma solução desempenham um papel importante na análise qualitativa de misturas. Existem muitos esquemas diferentes de análise, mas eles seguem os mesmos princípios gerais. Vamos acompanhar a identificação de vários cátions seguindo um procedimento que pode ser usado em laboratório. Veremos como cada etapa utiliza os equilíbrios de solubilidade.

Suponha que temos uma solução que contém os íons chumbo(II), mercúrio(I), prata, cobre(II) e zinco. O método está esquematizado na Fig. 12.20, que inclui outros íons, e ilustrado na Figura 12.21. Os cloretos são geralmente solúveis, logo, a adição de ácido clorídrico à mistura de sais só provoca a precipitação de alguns cloretos (veja a Tabela 12.4). O cloreto de prata e o cloreto de mercúrio(I) têm K_{ps} tão pequeno que mesmo em baixas concentrações de íons Cl^- os cloretos precipitam. O cloreto de chumbo(II), que é pouco solúvel, precipita também se a concentração do íon cloreto for suficientemente alta. Os íons hidrônio fornecidos pelo ácido não desempenham papel algum nesta etapa. Eles só acompanham os íons cloreto. Neste ponto, o precipitado pode ser separado da solução com o auxílio de uma centrífuga, para compactar o sólido, e decantação posterior da solução. A solução contém, agora, os íons cobre(II) e zinco, e o sólido contém $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 e AgCl.

Como $PbCl_2$ é ligeiramente solúvel, a lavagem do precipitado com água quente dissolve o cloreto de chumbo(II). A solução pode ser separada do precipitado. A adição de cromato de sódio à solução fará com que o chumbo(II) precipite na forma de cromato de chumbo(II):

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

Neste ponto, os cloretos de prata(I) e de mercúrio(I) permanecem precipitados. Para separar os íons Ag^+ e Hg_2^{2+}, adiciona-se uma solução de amônia em água à mistura sólida. O precipitado de prata se dissolve com formação do complexo solúvel $Ag(NH_3)_2^+$:

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

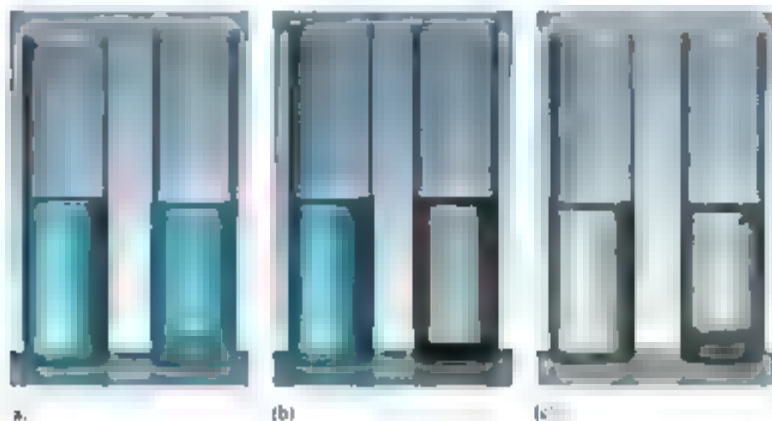



FIGURA 12.21 As etapas da análise de cátions por precipitação seletiva. (a) A solução original contém os íons Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} e Zn^{2+} (à esquerda). A adição de HCl precipita AgCl, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$, que podem ser removidos por decantação ou filtração (à direita), como se vê na Fig. 12.22. (b) Adição de H_2S à solução remanescente, na primeira etapa, (à esquerda) precipita CuS, que pode ser removido (à direita). (c) Fazendo a solução da segunda etapa (à esquerda) tornar-se básica por adição de amônia, o ZnS precipita (à direita).

FIGURA 12.22 Quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de prata, o precipitado dissolve. Entretanto, quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de mercúrio(I), formam-se o metal mercúrio e íons mercúrio(II) em uma reação redox e a massa se torna cinza. Da esquerda para a direita: cloreto de prata em água, cloreto de prata em amônia em água, cloreto de mercúrio(I) em água, cloreto de mercúrio(I) em amônia em água.

O mercúrio(I) reage com amônia para formar um sólido acinzentado que contém íons mercúrio(II) precipitados na forma de $HgNH_2Cl(s)$, branco, e o metal mercúrio, preto (Fig. 12.22):

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow Hg(l) + HgNH_2Cl(s) + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Neste ponto, Hg_2^{2+} precipitou e todo Ag^+ presente está em solução. A solução é separada do sólido e a presença de íons prata em solução pode ser verificada por adição de ácido nítrico. O ácido retira a amônia do complexo na forma de NH_4^+, permitindo que o cloreto de prata precipite:

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow AgCl(s) + 2\,NH_4^+(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Sulfetos com solubilidades e produtos de solubilidade muito diferentes podem ser precipitados seletivamente pela adição de íons S^{2-} à solução obtida pela remoção dos cloretos na primeira etapa (veja a Figura 12.20). Alguns sulfetos de metal, como CuS, HgS e Sb_2S_3, têm produtos de solubilidade extremamente pequenos e precipitam na presença de traços de íons S^{2-} na solução. Concentrações de S^{2-} adequadas podem ser obtidas pela adição de sulfeto de hidrogênio, H_2S, a uma solução acidificada. A maior concentração de íon hidrônio desloca o equilíbrio

$$H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

para a esquerda e garante que quase todo o H_2S esteja na forma totalmente protonada e que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos muito insolúveis na presença dos cátions apropriados.

Para verificar a presença de íons Zn^{2+} na solução que permanece após as duas primeiras etapas, adiciona-se H_2S seguido por amônia. A base remove o íon hidrônio do equilíbrio do H_2S e o desloca no sentido dos íons S^{2-}. A maior concentração de íons S^{2-} aumenta os valores de Q_{ps} de qualquer sulfeto metálico remanescente, levando-o para valores superiores a K_{ps} e provocando a precipitação.

A análise qualitativa envolve a separação e a identificação de íons por precipitação seletiva, formação de complexos e controle de pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular o pH de uma solução tampão (Exemplo 12.1).
- ❑ 2 Calcular a mudança de pH quando se adiciona um ácido ou uma base a uma solução tampão (Exemplo 12.2).
- ❑ 3 Especificar a composição de uma solução tampão com um determinado pH (Exemplo 12.3).
- ❑ 4 Interpretar as características da curva de pH da titulação de um ácido forte ou um ácido fraco com uma base forte e de uma base forte ou base fraca com um ácido forte (Seções 12.4 e 12.5).
- ❑ 5 Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação base forte-ácido forte (Caixa de Ferramentas 12.1 e Exemplo 12.4).
- ❑ 6 Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação base forte-ácido fraco e base fraca-ácido forte (Caixa de Ferramentas 12.2 e Exemplos 12.5 e 12.6).
- ❑ 7 Selecionar um indicador apropriado para uma determinada titulação (Seção 12.6).
- ❑ 8 Identificar a espécie principal em solução e o equilíbrio de transferência de próton em qualquer ponto da titulação de um ácido poliprótico (Teste 12.9).
- ❑ 9 Estimar um produto de solubilidade a partir da solubilidade molar e vice-versa (Exemplos 12.7 e 12.8).
- ❑ 10 Descrever o efeito do íon comum e estimar sua magnitude (Exemplo 12.9).
- ❑ 11 Predizer se um sal irá precipitar (conhecidas as concentrações de seus íons em água) (Exemplo 12.10).
- ❑ 12 Predizer a ordem de precipitação de uma série de sais (Exemplo 12.11).
- ❑ 13 Calcular a solubilidade molar quando ocorre a formação do íon complexo (Exemplo 12.12).
- ❑ 14 Usar um esquema simples de análise qualitativa e justificar as etapas em termos de equilíbrios de solubilidade (Seção 12.14).

EXERCÍCIOS

Os valores de K_a e K_b de ácidos e bases fracos podem ser encontrados nas Tabelas 11.1 e 11.2.

Soluções mistas e soluções tampão

12.1 Explique o que ocorre (a) com a concentração dos íons H_3O^+ de uma solução de ácido acético, quando se adiciona acetato de sódio sólido; (b) com a percentagem de desprotonação do ácido benzoico em uma solução de ácido benzoico, quando se adiciona ácido clorídrico; (c) com o pH da solução, quando se adiciona cloreto de amônio sólido a uma solução de amônia em água.

12.2 Explique o que acontece (a) com o pH de uma solução de ácido fosfórico, após a adição de di-hidrogenofosfato de sódio sólido; (b) com a percentagem de desprotonação de HCN em uma solução de ácido cianídrico, após a adição de ácido bromídrico; (c) com a concentração de íons H_3O^+, após a adição de cloreto de piridínio a uma solução da base piridina em água.

12.3 Uma solução de concentrações iguais de ácido glicérico e glicerato de sódio tem pH = 3,52. (a) Quais são os valores de pK_a e K_a do ácido glicérico? (b) Qual seria o pH se a concentração do ácido fosse duas vezes a concentração do sal?

12.4 Uma solução de concentrações iguais de ácido barbitúrico e barbiturato de sódio tem pH = 4,01. (a) Quais são os valores de pK_a e K_a do ácido barbitúrico? (b) Qual seria o pH se a concentração do ácido fosse duas vezes a concentração do sal?

12.5 Qual é a concentração de íons hidrônio em (a) uma solução 0,075 M de HCN(aq) e 0,060 M de NaCN(aq); (b) uma solução 0,20 M de NH_2NH_2(aq) e 0,30 M de NaCl(aq); (c) uma solução 0,015 M de HCN(aq) e 0,030 M de NaCN(aq); (d) uma solução 0,125 M de NH_2NH_2(aq) e 0,125 M de NH_2NH_3Br(aq)?

12.6 Qual é a concentração de íons hidrônio em (a) uma solução 0,12 M de HBrO(aq) e 0,160 M de NaBrO(aq); (b) uma solução 0,250 M de CH_3NH_2(aq) e 0,150 M de CH_3NH_3Cl(aq); (c) uma solução 0,160 M de HBrO(aq) e 0,320 M de NaBrO(aq); (d) uma solução 0,250 M de CH_3NH_2(aq) e 0,250 M de NaBr(aq)?

12.7 Determine o pH e o pOH de (a) uma solução 0,50 M de $NaHSO_4$(aq) e 0,25 M Na_2SO_4(aq); (b) uma solução 0,50 M de $NaHSO_4$(aq) e 0,10 M de Na_2SO_4(aq); (c) uma solução 0,50 M $NaHSO_4$(aq) e 0,50 M de Na_2SO_4(aq)?

12.8 Determine o pH e o pOH de (a) uma solução 0,17 M de Na_2HPO_4(aq) e 0,25 M Na_3PO_4(aq); (b) uma solução 0,66 M de Na_2HPO_4(aq) e 0,42 M de Na_3PO_4(aq); (c) uma solução 0,12 M Na_2HPO_4(aq) e 0,12 M Na_3PO_4(aq).

12.9 Calcule o pH da solução que resulta da mistura de (a) 30,0 mL de uma solução 0,050 M de HCN(aq) com 70,0 mL de uma solução 0,030 M de NaCN(aq); (b) 40,0 mL de uma solução 0,030 M de HCN(aq) com 60,0 mL de uma solução 0,050 M de NaCN(aq); (c) 25,0 mL de uma solução 0,105 M de HCN(aq) com 25,0 mL de 0,105 M NaCN(aq).

12.10 Calcule o pH da solução que resulta da mistura de (a) 0,200 L de uma solução 0,050 M de $(CH_3)_2NH$(aq) com 0,320 L uma solução 0,040 M de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq); (b) 72,0 mL de uma solução 0,015 M de $(CH_3)_2NH$(aq) com 20,0 mL de uma solução 0,200 M de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq); (c) 150,0 mL de uma solução 0,060 M de $(CH_3)_2NH$(aq) com 30,0 mL de uma solução 0,080 M de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq).

12.11 Uma solução tampão de volume 100,0 mL é 0,100 M em CH_3COOH(aq) e 0,100 M em $NaCH_3CO_2$(aq). (a) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 10,0 mL de uma solução 0,950 M de NaOH(aq) à solução tampão? (b) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 20,0 mL de uma solução 0,100 M de HNO_3(aq) à solução tampão original?

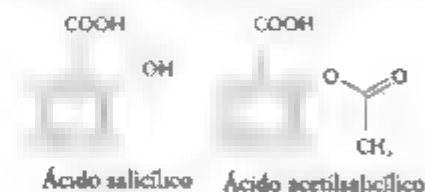
12.12 Uma solução tampão de volume 100,0 mL é 0,150 M em Na_2HPO_4(aq) e 0,100 M em KH_2PO_4(aq). (a) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 80,0 mL de uma solução 0,0100 M de NaOH(aq) à solução tampão? (b) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 10,0 mL de uma solução 1,0 M de HNO_3(aq) à solução tampão original?

12.13 O pH de uma solução 0,40 M de HF(aq) é 1,93. Calcule a mudança de pH quando 0,356 g de fluoreto de sódio são adicionados a 50,0 mL da solução. Ignore a mudança de volume.

12.14 O pH de uma solução 0,50 M de HBrO(aq) é 4,50. Calcule a mudança de pH quando 6,80 g de hipobromito de sódio são adicionados a 100. mL da solução. Ignore a mudança de volume.

12.15 O hipoclorito de sódio, NaClO, é o ingrediente ativo de muitos alvejantes. Calcule a razão das concentrações de ClO^- e HClO em um solução de alvejante cujo pH foi ajustado para 6,50 com um ácido forte ou uma base forte.

12.16 A aspirina (mostrada abaixo na forma de ácido acetilsalicílico, $K_a = 3,2 \times 10^{-4}$) é um produto da reação do ácido salicílico com anidrido acético. Calcule a razão das concentrações entre o íon acetilsalicilato e o ácido acetilsalicílico em uma solução cujo pH foi ajustado para 4,13 com um ácido forte ou uma base forte.

Ácido salicílico Ácido acetilsalicílico

12.17 Diga em que região de pH cada um dos tampões, a seguir, serão efetivos, supondo molaridades iguais do ácido e de sua base conjugada: (a) lactato de sódio e ácido láctico; (b) benzoato de sódio e ácido benzoico; (c) hidrogenofosfato de potássio e fosfato de potássio; (d) hidrogenofosfato de potássio e di-hidrogenofosfato de potássio; (e) hidroxilamina e cloreto de hidroxilamônio.

12.18 Diga em que região de pH cada um dos tampões, a seguir, serão efetivos, supondo molaridades iguais do ácido e de sua base conjugada: (a) nitrito de sódio e ácido nitroso; (b) formato de sódio e ácido fórmico; (c) carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio; (d) amônia e cloreto de amônio; (e) piridina e cloreto de piridínio.

12.19 Use as Tabelas 11.1, 11.2 e 11.9 para propor um sistema conjugado ácido-base que seja um tampão efetivo em um pH próximo de (a) 2; (b) 7; (c) 3; (d) 12.

12.20 Use as Tabelas 11.1, 11.2 e 11.9 para propor um sistema conjugado ácido-base que seja um tampão efetivo em um pH próximo de (a) 4; (b) 9; (c) 5; (d) 11.

12.21 (a) Qual deve ser a razão entre as concentrações dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- em uma solução tampão com pH igual a 11,0? (b) Que massa de K_2CO_3 deve ser adicionada a 1,00 L de uma solução 0,100 M de $KHCO_3$(aq) para preparar uma solução tampão com pH igual a 11,0? (c) Que massa de $KHCO_3$ deve ser adicionada a 1,00 L de uma solução 0,100 M de K_2CO_3(aq) para preparar uma solução tampão com pH igual a 11,0? (d) Que vo-

lume de uma solução 0,200 M de K_2CO_3(aq) deve ser adicionado a 100. mL de uma solução 0,100 M de $KHCO_3$(aq) para preparar uma solução tampão com pH igual a 11,0?

12.22 (a) Qual deve ser a razão entre as molaridades dos íons PO_4^{3-} e HPO_4^{2-} em uma solução tampão com pH igual a 12,0? (b) Que massa de K_3PO_4 deve ser adicionada a 1,00 L de uma solução 0,100 M de K_2HPO_4(aq) para preparar uma solução tampão com pH igual a 12,0? (c) Que massa de K_2HPO_4 deve ser adicionada a 1,00 L de uma solução 0,100 M de K_3PO_4(aq) para preparar uma solução tampão com pH igual a 12,0? (d) Que volume de uma solução 0,150 M de K_3PO_4 deve ser adicionado a 50,0 mL uma solução 0,100 M de K_2HPO_4(aq) para preparar uma solução tampão com pH igual a 12,0?

Titulações

12.23 (a) Esboce com acurácia razoável a curva de pH da titulação de 5,00 mL de uma solução 0,010 M de NaOH(aq) com uma solução 0,005 M de HCl(aq). Marque, na curva, os pH inicial e final, e o pH do ponto estequiométrico. Que volume de HCl foi adicionado (b) no ponto estequiométrico; (c) no ponto a meio caminho da titulação?

12.24 (a) Esboce com acurácia razoável a curva de pH da titulação de 5,00 mL de uma solução 0,010 M de HCl(aq) com uma solução 0,010 M de $Ca(OH)_2$(aq). Marque, na curva, o pH inicial e final, e o pH do ponto estequiométrico. Que volume do titulante foi adicionado (b) no ponto estequiométrico; (c) no ponto a meio caminho da titulação?

12.25 Calcule o volume de uma solução 0,150 M de HCl(aq) necessário para neutralizar (a) a metade e (b) todos os íons hidróxido de 25,0 mL de uma solução 0,110 M de NaOH(aq). (c) Qual é a molaridade dos íons Na^+ no ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH da solução após a adição de 20,0 mL de uma solução 0,150 M de HCl(aq) a 25,0 mL de uma solução 0,110 M de NaOH(aq).

12.26 Calcule o volume de uma solução 0,125 M e HCl(aq) necessário para neutralizar (a) a metade e (b) todos os íons hidróxido de 25,0 mL de uma solução 0,305 M de KOH(aq). (c) Qual é a molaridade dos íons Cl^- no ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH da solução após a adição de 35,0 mL de uma solução 0,125 M de HCl(aq) a 25,0 mL de uma solução 0,305 M de KOH(aq).

12.27 Suponha que 4,25 g de um ácido monoprótico fraco desconhecido, HA, foram dissolvidos em água. A titulação desta solução com uma solução 0,350 M de NaOH(aq) exigiu 52,0 mL para atingir o ponto estequiométrico. Após a adição de 26,0 mL, o pH da solução era 3,82. (a) Qual é a massa molar do ácido? (b) Qual é o pK_a do ácido?

12.28 Suponha que 0,483 g de um ácido monoprótico fraco desconhecido, HA, foram dissolvidos em água. A titulação desta solução com uma solução 0,250 M de NaOH(aq) exigiu 42,0 mL para atingir o ponto estequiométrico. Após a adição de 21,0 mL, o pH da solução era 3,75. (a) Qual é a massa molar do ácido? (b) Qual o pK_a do ácido? Será que você pode identificar o ácido?

12.29 Calcule o pH em cada etapa da titulação em que há adição de uma solução 0,150 M de HCl(aq) a 25,0 mL de uma solução 0,110 M de NaOH(aq) (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de ácido; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de ácido além do ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10,0 mL de ácido além do ponto estequiométrico.

12.30 Calcule o pH em cada etapa da titulação em que há adição de uma solução 0,116 M de HCl(aq) a 25,0 mL de uma solução 0,215 M de KOH(aq) (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de ácido; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de ácido além do ponto estequiométrico, (f) após a adição de 10,0 mL de ácido além do ponto estequiométrico.

12.31 Suponha que 1,436 g de hidróxido de sódio impuro foram dissolvidos em 300. mL de água e que 25,00 mL desta solução foram titulados até o ponto estequiométrico com 34,20 mL de uma solução 0,0695 M de HCl(aq). Qual é a percentagem de pureza da amostra original?

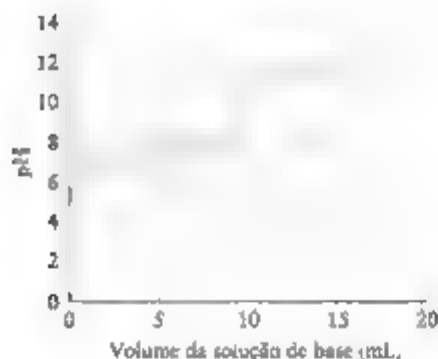
12.32 Suponha que 1,652 g de hidróxido de bário impuro foram dissolvidos em água até completar 200. mL de solução e que 25,0 mL desta solução foram titulados até o ponto estequiométrico com 14,7 mL de uma solução 0,0825 M de HCl(aq). Qual é a percentagem de pureza da amostra original?

12.33 Suponha que 25,0 mL de uma solução 0,10 M de CH_3COOH(aq) são titulados com uma solução 0,10 M de NaOH(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,10 M de CH_3COOH(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 10,0 mL de uma solução 0,10 M de NaOH(aq)? (c) Que volume de uma solução 0,10 M de NaOH(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de uma solução 0,10 M de NaOH(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

12.34 Suponha que 30,0 mL de uma solução 0,20 M de C_6H_5COOH(aq) são titulados com uma solução 0,30 M de KOH(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,20 M de C_6H_5COOH(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de uma solução 0,30 M de KOH(aq)? (c) Que volume de uma solução 0,30 M de KOH(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de uma solução 0,30 M de KOH(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

12.35 Suponha que 15,0 mL de uma solução 0,15 M de NH_3(aq) são titulados com uma solução 0,10 M de HCl(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,15 M de NH_3(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de uma solução 0,10 M de HCl(aq)? (c) Que volume de uma solução 0,10 M de HCl(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de uma solução 0,10 M de HCl(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico. (g) Use a Tabela 12.3 para selecionar um indicador para a titulação.

12.36 Suponha que 50,0 mL de uma solução 0,25 M de CH_3NH_2(aq) são titulados com uma solução 0,35 M de HCl(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,25 M de CH_3NH_2? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de uma solução 0,35 M de HCl(aq)? (c) Que volume de uma solução 0,35 M de HCl(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de uma solução 0,35 M de HCl(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico. (g) Use a Tabela 12.3 para selecionar um indicador para a titulação.

12.37 Abaixo está a curva de titulação da neutralização de 25 mL de uma solução de um ácido monoprótico com uma base forte. Responda as seguintes questões sobre a reação e explique seu raciocínio em cada caso. (a) O ácido é forte ou fraco? (b) Qual é a concentração inicial de íons hidrônio no ácido? (c) Qual é o K_a do ácido? (d) Qual é a concentração da base no titulante? (f) Use a Tabela 12.3 para selecionar um indicador para a titulação

12.38 Abaixo está a curva de titulação da neutralização de 25 mL de uma solução de uma base com um ácido monoprótico forte. Responda as seguintes questões sobre a reação e explique seu raciocínio em cada caso. (a) A base é forte ou fraca? (b) Qual é a concentração inicial de íons hidróxido na base? (c) Qual é o K_b da base? (d) Qual é a concentração do ácido no titulante? (f) Use a Tabela 12.3 para selecionar um indicador para a titulação.

12.39 Quais dos seguintes indicadores (veja a Tabela 12.3) você poderia usar na titulação de uma solução 0,20 M de CH_3COOH(aq) com uma solução 0,20 M de NaOH(aq): (a) alaranjado de metila, (b) tornassol, (c) azul de timol, (d) fenolftaleína? Explique suas escolhas.

12.40 Quais dos seguintes indicadores (veja a Tabela 12.3) você poderia usar na titulação de uma solução 0,20 M de NH_3(aq) com uma solução 0,20 M de HCl(aq): (a) verde de bromocresol, (b) vermelho de metila, (c) vermelho de fenol, (d) azul de timol? Explique suas escolhas.

12.41 Use a Tabela 12.3 para sugerir indicadores apropriados para as titulações descritas nos Exercícios 12.33 e 12.35

12.42 Use a Tabela 12.3 para sugerir indicadores apropriados para as titulações descritas nos Exercícios 12.34 e 12.36.

Titulações de ácidos polipróticos

12.43 Que volume de uma solução 0,275 M de KOH(aq) deve ser adicionado a 75,0 mL de uma solução 0,137 M de H_3AsO_4(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico? (c) o terceiro ponto estequiométrico?

12.44 Que volume de uma solução 0,123 M de NaOH(aq) deve ser adicionado a 125 mL de uma solução 0,197 M de H_2SO_3(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

12.45 Que volume de uma solução 0,255 M de HNO_3(aq) deve ser adicionado a 35,5 mL de uma solução 0,158 M de Na_2HPO3(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

12.46 Que volume de uma solução 0,0848 M HCl(aq) deve ser adicionado a 88,8 mL de uma solução 0,233 M de Na_3PO_4(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico? (c) o terceiro ponto estequiométrico?

12.47 (a) Esquematize a curva da titulação da titulação de 5,00 mL de uma solução 0,010 M de $H_2S_2O_4$(aq) com uma solução 0,010 M de KOH(aq), identificando os pontos inicial e final, os pontos estequiométricos e cada um dos pontos médios. (b) Que volume de solução de KOH foi adicionado em cada ponto estequiométrico? (c) Determine o pH em cada ponto estequiométrico. Para $H_2S_2O_4$, $pK_{a1} = 0,6$ e $pK_{a2} = 1,74$.

12.48 (a) Esquematize a curva da titulação da titulação de 5,00 mL de uma solução 0,010 M de H_3AsO_4(aq) com uma solução 0,010 M de KOH(aq), identificando os pontos inicial e final, os pontos estequiométricos e cada um dos pontos médios. (b) Que volume de solução de KOH foi adicionado em cada ponto estequiométrico? (c) Determine o pH em cada ponto estequiométrico. Para H_3AsO_4(aq), $pK_{a1} = 2,25$ e $pK_{a2} = 6,77$

12.49 Suponha que 0,122 g de de ácido fosforoso, H_3PO_3, foram dissolvidos em água e que o volume total da solução é 50,0 mL. (a) Estime o pH desta solução. (b) Estime o pH da solução obtida se forem adicionados 5,00 mL de uma solução 0,175 M de NaOH(aq) à solução de ácido fosforoso. (c) Estime o pH da solução se mais 5,00 mL da solução 0,175 M de NaOH(aq) forem adicionados à solução da parte (b).

12.50 Suponha que 0,242 g de de ácido oxálico, $(COOH)_2$, foram dissolvidos em 50,0 mL de água. (a) Estime o pH desta solução. (b) Estime o pH da solução obtida se forem adicionados 15,00 mL de uma solução 0,150 M de NaOH(aq) à solução de ácido oxálico. (c) Estime o pH da solução se mais 5,00 mL da solução de NaOH(aq) forem adicionados à solução da parte (b).

12.51 Estime o pH da solução que se forma quando cada uma das seguintes soluções são adicionadas a 50,0 mL de uma solução 0,275 M de Na_2HPO_4(aq). (a) 50,0 mL de uma solução 0,275 M de HCl(aq); (b) 75,0 mL de uma solução 0,275 M de HCl(aq); (c) 25,0 mL de uma solução 0,275 M de HCl(aq).

12.52 Estime o pH da solução que se forma quando 75,0 mL de uma solução 0,0995 M de Na_2CO_3(aq) são misturados com (a) 25,0 mL de uma solução 0,130 M de HNO_3(aq); (b) 65,0 mL de uma solução 0,130 M de HNO_3(aq)

Equilíbrios de solubilidade

A Tabela 12.4 lista os valores dos produtos de solubilidade de alguns sais pouco solúveis.

12.53 Determine o K_{ps} das seguintes substâncias pouco solúveis, conhecidas as suas solubilidades molares: (a) AgBr, $8,8 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}; (b) $PbCrO_4$, $1,3 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}; (c) $Ba(OH)_2$, 0,11 mol·L^{-1}; (d) MgF_2, $1,2 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Para fins deste cálculo, ignore a reação de qualquer ânion com a água e a autoprotólise da água

12.54 Determine o K_{ps} das seguintes substâncias pouco solúveis, conhecidas as suas solubilidades molares: (a) AgI, $9,1 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}; (b) $Ca(OH)_2$, 0,011 mol·L^{-1}; (c) Ag_3PO_4, $2,7 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; (d) Hg_2Cl_2, $5,2 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}. Para fins deste cálculo, ignore a reação de qualquer ânion com a água e a autoprotólise da água

12.55 A molaridade do íon CrO_4^{2-} em uma solução saturada de Tl_2CrO_4 é $6,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual é o K_{ps} do Tl_2CrO_4?

12.56 A solubilidade molar do hidróxido de cério(III), $Ce(OH)_3$, é $5,2 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}. Qual é o K_{ps} do hidróxido de cério(III)? Para fins deste cálculo, ignore a autoprotólise da água.

12.57 Calcule a solubilidade molar de (a) BiI_3 ($K_{ps} = 7,71 \times 10^{-19}$); (b) CuCl, (c) $CaCO_3$, em água. Para os efeitos de cálculo, ignore qualquer reação dos ânions com água.

12.58 Determine a solubilidade molar de (a) $PbBr_2$; (b) Ag_2CO_3, (c) $Fe(OH)_2$, em água. Para os efeitos de cálculo, ignore qualquer reação dos ânions com água.

12.59 Use os dados da Tabela 12.4 para calcular a solubilidade molar de cada uma destas substâncias pouco solúveis, na respectiva solução: (a) cloreto de prata, em uma solução 0,20 M de NaCl(aq); (b) cloreto de mercúrio(I), em uma solução 0,150 M de NaCl(aq); (c) cloreto de chumbo(II), em uma solução 0,025 M de $CaCl_2$(aq); (d) hidróxido de ferro(II), em uma solução $2,5 \times 10^{-3}$ M de $FeCl_2$(aq). Para efeito de cálculo, ignore a autoprotólise da água.

12.60 Use os dados da Tabela 12.4 para calcular a solubilidade molar de cada uma destas substâncias pouco solúveis, na respectiva solução: (a) brometo de prata, em uma solução 0,040 M de NaBr(aq); carbonato de magnésio, em uma solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de Na_2CO_3(aq); (c) sulfato de chumbo(II), em uma solução 0,15 M de Na_2SO_4(aq); (d) hidróxido de níquel, em uma solução 0,215 M de NiSO4(aq). Para efeito de cálculo ignore a autoprotólise da água.

12.61 Use os dados da Tabela 12.4 para calcular a solubilidade de cada substância pouco solúvel nas respectivas soluções: hidróxido de alumínio em (a) pH = 7,0, (b) pH = 4,5; hidróxido de zinco em (c) pH = 7,0; (d) pH = 6,[illegible]

12.62 Use os dados da Tabela 12.4 para calcular a solubilidade de cada substância pouco solúvel nas respectivas soluções: hidróxido de ferro(III) em (a) pH = 11,0; (b) pH = 3,0; hidróxido de ferro(II) em (c) pH = 8,0; (d) pH = 6,0

12.63 Qual é a molaridade de íons Ag^+ necessária para a formação de um precipitado em uma solução $1,0 \times 10^{-5}$ M de NaCl(aq)? (b) Que massa (em microgramas) de $AgNO_3$ sólido precisa ser adicionada para o início da precipitação em 100. mL da solução da parte (a)?

12.64 Pode-se usar íons iodeto para precipitar o íon chumbo(II) de uma solução 0,0030 M de $Pb(NO_3)_2$(aq). (a) Que concentração (mínima) de íon iodeto é necessária para iniciar a precipitação de PbI_2? (b) Que massa (em gramas) de KI deve ser adicionada para a formação de PbI_2?

12.65 Determine o pH necessário para iniciar a precipitação de $Ni(OH)_2$ de (a) uma solução 0,060 M de $NiSO_4$(aq), (b) uma solução 0,030 M de $NiSO_4$(aq).

12.66 Decida se um precipitado será formado quando as seguintes soluções forem misturadas: (a) 5,0 mL de uma solução 0,10 M de K_2CO_3(aq) e 1,00 L de uma solução 0,010 M de $AgNO_3$(aq); (b) 3,3 mL de uma solução 1,0 M de HCl(aq), 4,9 mL de uma solução 0,0030 M de $AgNO_3$(aq) e água suficiente para diluir a solução até 50,0 mL. Para efeito de cálculo, ignore qualquer reação dos ânions com a água.

12.67 Suponha que existam, em geral, 20 gotas de tamanho médio em 1,0 mL de uma solução em água. Será que ocorrerá formação de um precipitado quando 1 gota de uma solução 0,010 M de NaCl(aq) for adicionada a 10,0 mL de (a) uma solução 0,0040 M de $AgNO_3$(aq); (b) uma solução 0,0040 M de $Pb(NO_3)_2$(aq)?

12.68 Suponha 20 gotas por mililitro. Será que ocorrerá formação de um precipitado se (a) 7 gotas de uma solução 0,0029 M de K_2CO_3(aq) forem adicionadas a 25,0 mL de uma solução 0,0018 M de $CaCl_2$(aq); (b) 10 gotas de uma solução 0,010 M de Na_2CO_3 forem adicionadas a 10,0 mL de uma solução 0,0040 M de $AgNO_3$(aq)? Para efeito de cálculo, ignore qualquer reação dos ânions com a água.

12.69 As concentrações de íons magnésio, cálcio e níquel(II) em uma solução, em água, são iguais a 0,0010 mol·L^{-1}. (a) Em que ordem eles precipitam quando KOH sólido é adicionado? (b) Determine o pH em que cada sal precipita.

12.70 Suponha que os dois hidróxidos MOH e $M'(OH)_2$ têm $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-12}$ e que, inicialmente, os dois cátions estão em solução na concentração 0,0010 mol·L^{-1}. Que hidróxido precipitará primeiro e em que pH, quando NaOH sólido for adicionado?

12.71 Desejamos separar os íons magnésio e os íons bário por precipitação seletiva. Que ânion, o fluoreto ou o carbonato seria a melhor escolha para a precipitação? Por quê?

12.72 Desejamos separar os íons bário e os íons cálcio por precipitação seletiva. Que ânion, o fluoreto ou o carbonato, seria a melhor escolha a precipitação? Por quê?

12.73 No processo de separação de íons Pb^{2+} de íons Cu^{2+}, na forma de iodatos pouco solúveis, qual é a concentração de Pb^{2+} quando Cu^{2+} começa a precipitar quando se adiciona iodato de sódio a uma solução de concentração inicial 0,0010 M de $Pb(NO_3)_2$ (aq) e 0,0010 M de $Cu(NO_3)_2$ (aq)?

12.74 Um químico pretende separar íons bário de íons chumbo utilizando íons sulfato como o agente precipitante. (a) Que concentrações do íon sulfato são necessárias para a precipitação de $BaSO_4$ e $PbSO_4$ de uma solução que contém 0,010 M de Ba^{2+} (aq) e 0,010 M de Pb^{2+} (aq)? (b) Qual é a concentração de íons bário quando o sulfato de chumbo começa a precipitar?

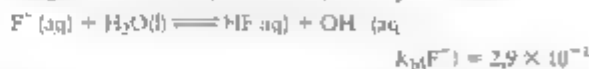
12.75 Examine os dois equilíbrios:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{ps} = 4,0 \times 10^{-11}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b(F^-) = [illegible] \times 10^{-11}$$

(a) Escreva a equação química do equilíbrio total e determine a constante de equilíbrio correspondente. Determine a solubilidade de CaF_2 em (b) pH = 7,0; (c) pH = 3,0

12.76 Examine os dois equilíbrios:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b(F^-) = 2,9 \times 10^{-11}$$

(a) Escreva a equação química do equilíbrio total e determine a constante de equilíbrio correspondente. Determine a solubilidade de BaF_2 em (b) pH = 7,0; (c) pH = 5,0

12.77 Calcule a solubilidade do brometo de prata em uma solução 0,10 M de KCN(aq). Use as Tabelas 12.4 e 12.5.

12.78 Os precipitados de cloreto de prata se dissolvem em solução de amônia devido à formação de íons $Ag(NH_3)_2^+$. Qual é a solubilidade do cloreto de prata em uma solução 1,0 M de NH_3(aq)? Use as Tabelas 12.4 e 12.5

12.79 Você encontrou uma garrafa que contém um halogeneto de prata puro, que pode ser AgCl ou AgI. Desenvolva um teste químico simples que permita distinguir o composto da garrafa.

12.80 Quais dentre as seguintes substâncias, se houver alguma, se dissolverá em uma solução 1,00 M de HNO_3(aq): (a) de Bi_2S_3(s); (b) de FeS(s)? Fundamente sua resposta por meio de um cálculo apropriado

12.81 Acredita-se que uma amostra de liga metálica contém prata, bismuto e níquel. Explique como determinar qualitativamente a presença dos três metais.

12.82 Zinco(II) forma facilmente o íon complexo $Zn(OH)_4^{2-}$. Explique como usar esse fato para distinguir uma solução de $ZnCl_2$ de uma solução de $MgCl_2$.

Exercícios integrados

12.83 Deseja-se preparar uma solução tampão que contenha quantidades iguais de ácido acético e acetato de sódio. Que concentração do tampão deve ser usada para impedir que o pH se altere mais do que 0,20 unidades de pH após a adição de 1,00 mL de uma solução 6,00 M de HCl(aq) a 100,0 mL da solução tampão?

12.84 Você precisa de 0,150 L de uma solução tampão com pH = 3,00. Na prateleira existe uma garrafa de solução tampão de ácido tricloro-acético/tricloro-acetato de sódio com pH = 2,95. O rótulo também diz [tricloro-acetato] = 0,200 M. Que massa de que substância (ácido tricloro-acético ou tricloro-acetato de sódio) você deveria adicionar a 0,150 L da solução tampão disponível para obter o pH desejado?

12.85 O ácido malônico, $HOOCCH_2COOH$, um ácido diprótico com $pK_{a1} = 2{,}8$ e $pK_{a2} = 5{,}7$, foi titulado com KOH(aq). (a) Qual é o pH quando $[HOOCCH_2COOH] = [HOOCCH_2CO_2^-]$? (b) Qual é o pH quando $[HOOCCH_2CO_2^-] = [^-O_2CCH_2CO_2^-]$? (c) Qual é a espécie predominante em pH = 4,2?

12.86 Uma espécie que pode aceitar dois prótons é classificada como uma dibase. A molécula dibásica 1,2-etanodiamina, $H_2NC_2H_4NH_2$, com $pK_{b1} = 3{,}19$ e $pK_{b2} = 6{,}44$, foi titulada com HCl(aq). (a) Qual é o pH quando $[H_2NC_2H_4NH_2] = [H_2NC_2H_4NH_3^+]$? (b) Qual é o pH quando $[H_2NC_2H_4NH_3^+] = [^+H_3NC_2H_4NH_3^+]$? (c) Qual é a espécie predominante em pH = 4,8?

12.87 A novocaína, que é utilizada pelos dentistas como anestésico local, é uma base fraca com $pK_b = 5{,}05$. O sangue tem pH = 7,4. Qual é a razão entre as concentrações da novocaína e de seu ácido conjugado no fluxo sanguíneo?

12.88 Para simular as condições do sangue, é preciso usar um sistema com tampão fosfato de pH = 7,40. Qual massa de Na_2HPO_4 deve ser adicionada a 0,500 L de uma solução 0,10 M de NaH_2PO_4(aq) para preparar o tampão?

12.89 Uma solução tampão é preparada misturando-se 55,0 mL de uma solução 0,15 M de HNO_3(aq) a 45,0 mL de uma solução 0,65 M de $NaC_6H_5CO_2$(aq). Determine a solubilidade do PbF_2 nesta solução tampão.

12.90 Uma solução tampão foi preparada por adição de 25,0 mL de uma solução 0,12 M de HCl(aq) a 55,0 mL de uma solução 0,52 M de $NaCH_3CO_2$(aq). Qual é a solubilidade do BaF_2 nesta solução tampão?

12.91 No caso de alguns ácidos dipróticos, como o ácido oxálico, a curva de titulação tem dois pontos estequiométricos distintos, mas em outros casos, como o ácido tartárico, somente se observa um ponto estequiométrico com uma subida não muito inclinada. Explique a diferença entre as duas curvas de titulação.

12.92 Uma amostra de 25,0 mL de uma solução 0,150 M de Na_2CO_3 foi titulada com uma solução 0,100 M de HCl(aq). Qual é o pH da solução em cada ponto estequiométrico da titulação?

12.93 Que sulfeto precipita primeiro quando íons sulfeto são adicionados a uma solução que contém concentrações iguais de Co^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}? Para CoS, $K_{ps} = 5 \times 10^{-22}$. Explique suas conclusões.

12.94 Você resolveu usar a precipitação com sulfetos para separar os íons cobre(II) dos íons manganês(II) de uma solução 0,20 M de Cu^{2+}(aq) e 0,20 M de Mn^{2+}(aq). Determine a menor concentração do íon sulfeto que provocará a precipitação de um cátion (identifique o cátion), mas não do outro.

12.95 Em uma titulação por precipitação, a concentração de um íon é medida quando ele começa a formar um precipitado. A concentração de CO_3^{2-}, por exemplo, em uma amostra de 25,0 mL foi determinada por titulação com uma solução 0,110 M de $AgNO_3$(aq). Antes do ponto estequiométrico, os íons Ag^+ reagem imediatamente com os íons CO_3^{2-}, mas depois do ponto estequiométrico a concentração de íons Ag^+ cresce rapidamente. (a) O ponto estequiométrico é atingido após a adição de 36,2 mL de solução de $AgNO_3$(aq). Qual é a concentração de íons CO_3^{2-} na amostra? (b) A concentração de íons Ag^+ é acompanhada por um eletrodo especial que mede pAg(−log[Ag^+]). Esquematize o gráfico de pAg contra o volume da solução de $AgNO_3$(aq) e determine o valor de pAg no ponto estequiométrico.

12.96 Que volume (em litros) de uma solução saturada de sulfeto de mercúrio(II), HgS, contém, em média, um íon de mercúrio(II), Hg^{2+}?

12.97 Em uma tentativa de determinar a concentração de dióxido de enxofre no ar, próximo a uma usina de força, dois estudantes instalaram um borbulhador que aspira ar através de 50,00 mL de uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de NaOH(aq). A temperatura é 22°C e a pressão atmosférica é 753 Torr. O ar foi aspirado por 2,5 h em uma taxa de $3{,}0\ L \cdot h^{-1}$. Após a operação, os estudantes voltaram ao laboratório e titularam a solução com uma solução $1{,}5 \times 10^{-4}$ M de HCl(aq), com fenolftaleína como indicador para medir a quantidade de NaOH que não reagiu. Eles encontraram que 30,2 mL da solução de HCl(aq) foram necessários para chegar ao ponto estequiométrico. (a) Escreva a equação química balanceada da reação entre SO_2 e água. (b) Que quantidade de NaOH (em mols) reagiu com o SO_2? (c) Qual era a concentração de dióxido de enxofre no ar, em partes por milhão?

12.98 Examine os equilíbrios

$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

$$S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$$

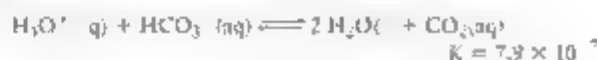
$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

(a) Escreva a equação química do equilíbrio completo e determine a constante de equilíbrio correspondente. (b) Determine a solubilidade de ZnS em uma solução saturada de H_2S [0,1 M H_2S(aq)] ajustada a pH = 7,0. (c) Determine a solubilidade de ZnS em uma solução saturada de H_2S [0,1 M H_2S(aq)] ajustada a pH = 10,0.

12.99 Use os dados disponíveis nas tabelas e apêndices para calcular a energia livre de Gibbs padrão de formação de PbF_2(s).

12.100 O iodeto de prata é muito insolúvel em água. Um método comum de aumentar sua solubilidade é aumentar a temperatura da solução que contém o sólido. Estime a solubilidade de AgI em 85°C.

12.101 A solução tampão mais importante do sangue é formada principalmente por íons hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e H_3O^+ em equilíbrio com água e CO_2.

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) + CO_2(aq) \qquad K = 7{,}9 \times 10^{7}$$

Esta reação supõe que todo o H_2CO_3 produzido se decompõe completamente a CO_2 e H_2O. Suponha que 1,0 L de sangue foi removido do corpo e levado a pH = 6,1. (a) Se a concentração de HCO_3^- for $5{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, calcule a quantidade (em mols) de CO_2 presente na solução neste pH. (b) Calcule a mudança de pH

quando 0,65 μmol de H_3O^+ forem adicionados a esta amostra de sangue neste pH (isto é, pH = 6,1). Veja o Quadro 12.1

12.102 O pH do sangue é mantido por um sistema tampão muito sensível que inclui principalmente o íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e H_3O^+ em equilíbrio com água e CO_2.

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) + CO_2(g)$$

(a) Durante os exercícios físicos, CO_2 é produzido muito rapidamente no tecido muscular. Como os exercícios afetam o pH do sangue? (b) A hiperventilação (respiração rápida e profunda) pode ocorrer durante um esforço intenso. Como a hiperventilação afeta o pH do sangue? (c) O tratamento inicial normal para a hiperventilação é fazer o paciente respirar em um saco de papel. Explique brevemente por que este tratamento funciona e que efeito o tratamento com o saco de papel tem sobre o pH do sangue. Veja o Quadro 12.1

12.103 Uma solução tampão de volume 300,0 mL é formada por uma solução 0,200 M de $CH_3COOH(aq)$ e 0,300 M de $NaCH_3CO_2(aq)$. (a) Qual é o pH inicial desta solução? (b) Que massa de NaOH teria de ser dissolvida nesta solução para levar o pH a 6,0?

12.104 Uma solução tampão de volume 300,0 mL é formada por uma solução 0,400 M de $NH_3(aq)$ e 0,200 M de $NH_4Cl(aq)$. (a) Qual é o pH inicial desta solução? (b) Que massa do gás HCl teria de ser dissolvida nesta solução para levar o pH a 8,0?

Ligações com a química

12.105 Sais solúveis não tóxicos como $Fe_2(SO_4)_3$ são frequentemente usados durante a purificação da água para remover contaminantes sólidos tóxicos, porque eles formam hidróxidos gelatinosos que encapsulam os contaminantes e permitem sua remoção da água por filtração.

(a) Calcule a solubilidade molar de $Fe(OH)_3$ em água em 25°C.

(b) Qual é a concentração de íons hidróxido em uma solução saturada de $Fe(OH)_3$? Calcule o pH da solução.

(c) Discuta se seu resultado na parte (b) é razoável para uma solução de hidróxido básico. Explique as hipóteses que você usou em seus cálculos e avalie sua validade.

(d) Uma equação simplificada da reação de íons Fe^{3+} com água é $Fe^{3+}(aq) + 6\,H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3\,H_3O^+(aq)$. Use os dados da Tabela 12.4 e K_w para calcular a constante de equilíbrio desta reação.

(e) Se 10,0 g de $Fe_2(SO_4)_3$ forem dissolvidos em água suficiente para 1,00 L de solução e o pH da solução subir até 8,00 por adição de NaOH, que massa de $Fe(OH)_3$ sólido se formará?

(f) Para testar a capacidade de $Fe_2(SO_4)_3$ remover íons cloreto da água, uma solução padronizada contendo 24,72 g de NaCl em 1,000 L foi preparada. Uma amostra de 25,00 mL da solução de NaCl foi combinada com a mistura descrita na parte (e) e agitada. O $Fe(OH)_3$ precipitado contendo íons cloreto encapsulados foi removido por filtração e dissolvido em ácido. Uma solução de $AgNO_3$ em água foi, então, adicionada à solução resultante e o AgCl sólido formado foi filtrado e seco. A massa de AgCl encontrada foi igual a 0,604 g. Que percentagem de íons cloreto da amostra de 25,00 mL foi removida da solução?

FIGURA 13.1 Volta usou essa pilha de discos de dois metais alternados, separados por papel encharcado com uma solução de sal, para produzir a primeira corrente elétrica sustentada.

Para uma discussão quantitativa das reações redox, precisamos ser capazes de escrever reações químicas balanceadas. Pode ser complicado balancear algumas equações químicas, por isso, técnicas especiais, que descrevemos nas Seções 13.1 e 13.2, foram desenvolvidas para simplificar o procedimento.

O capítulo começa com uma revisão das reações redox, que são particularmente importantes na discussão da produção química da eletricidade, um tópico que forma a maior parte deste capítulo. Elas serão também importantes na parte final do capítulo, em que tratamos do uso da eletricidade para forçar reações químicas.

13.1 Meias-reações

O segredo para escrever e balancear as equações de reações redox é considerar os processos de redução e de oxidação separadamente. Vimos na Seção K que a oxidação é a perda de elétrons e a redução é o ganho de elétrons.

Uma **meia-reação** é a reação de oxidação ou de redução considerada separadamente. Vamos examinar primeiro a oxidação (perda de elétrons). Uma meia-reação de oxidação mostra a remoção de elétrons de uma espécie que está sendo oxidada em uma reação redox. Por exemplo, Volta usou placas de prata e zinco em uma de suas pilhas voltaicas para fazer a reação

$$Zn(s) + 2\,Ag^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

Para descrever a oxidação do zinco, explicitamente, escrevemos

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(s) + 2\,e^{-}$$

Uma meia-reação de oxidação é uma maneira *conceitual* de representar uma oxidação: os elétrons nunca estão realmente livres. Na equação de uma meia-reação de oxidação, os elétrons perdidos sempre aparecem do lado direito da seta. Seu estado não é dado porque eles estão em trânsito e não têm um estado físico definido. As espécies reduzida e oxidada, juntas, formam um **par redox**. Nesse exemplo, o par redox é Zn^{2+} e Zn, e é representado por Zn^{2+}/Zn. Um par redox tem sempre a forma Ox/Red, em que Ox é a forma oxidada da espécie e Red é a forma reduzida.

Uma nota em boa prática: Faça a distinção entre uma meia-reação e uma ionização real em que o elétron foi removido e para a qual escreveríamos, por exemplo, $Na(g) \rightarrow Na^{+}(g) + e^{-}(g)$, com o estado do elétron especificado.

Vejamos agora a redução. Para descrever a adição de elétrons a uma espécie, escrevemos as meias-reações de ganho de elétrons. Por exemplo, para mostrar a redução de íons Ag^{+} ao metal Ag, escrevemos

$$Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$$

Essa meia-reação também é conceitual: os elétrons nunca estão realmente livres. Na equação de uma meia-reação de redução, os elétrons ganhos sempre aparecem à esquerda da seta. Nesse exemplo, o par redox é Ag^{+}/Ag.

As meias-reações expressam as duas contribuições (oxidação e redução) de uma reação redox completa.

13.2 Balanceamento de equações redox

Nas reações redox, é convenção usar H^{+} no lugar de H_3O^{+}.

O balanceamento das equações químicas das reações redox por simples inspeção pode ser um verdadeiro desafio, especialmente as que ocorrem em água, que pode estar envolvida na reação, nas quais temos de incluir H_2O e H^{+} ou OH^{-}. Nesses casos, é mais fácil simplificar a equação separando-a nas meias-reações de oxidação e de redução. Podemos, então, balancear separadamente as meias-reações e depois somá-las, para obter a equação balanceada da reação total. Ao adicionar as equações das meias-reações, é necessário igualar o número de elétrons perdidos na oxidação e o de elétrons usados na redução, porque elétrons não são criados nem perdidos nas reações químicas. O procedimento está descrito na Caixa de Ferramentas 12.1 e ilustrado nos Exemplos 13.1 e 13.2.

Como balancear equações redox complicadas

BASE CONCEITUAL

Ao balancear as equações redox, levamos em conta o ganho de elétrons (redução) separadamente da perda de elétrons (oxidação), escrevemos cada processo como uma meia-reação e balanceamos os átomos e as cargas em cada uma das meias-reações. Ao combinar as meias-reações, verificamos se o número de elétrons liberados na oxidação é igual ao número de elétrons usados na redução.

PROCEDIMENTO

Em geral, balanceie primeiro as meias-reações separadamente e, depois, combine-as.

Etapa 1 Identifique as espécies que sofrem oxidação e as que sofrem redução verificando as mudanças dos números de oxidação.

Etapa 2 Escreva as duas equações simplificadas (não balanceadas) das meias-reações de oxidação e redução.

Etapa 3 Balanceie todos os elementos nas duas meias-reações, exceto O e H.

Etapa 4 Em solução ácida, balanceie O usando H_2O e, depois, balanceie H usando H^+. Em solução básica, balanceie O usando H_2O e balanceie, depois, H adicionando H_2O do lado de cada meia-reação em que H é necessário e OH^- do lado oposto.

Ao adicionar $OH^- \longrightarrow H_2O$ a uma meia-reação, estamos efetivamente adicionando um átomo de H do lado direito. Ao adicionar $H_2O \longrightarrow OH^-$, estamos efetivamente adicionando um átomo de H do lado esquerdo. Note que uma molécula de H_2O é adicionada para cada átomo de H necessário. Se necessário, cancele espécies iguais nos lados opostos da seta.

Etapa 5 Balanceie as cargas elétricas adicionando elétrons do lado esquerdo nas reduções e do lado direito nas oxidações, até que as cargas dos dois lados da seta sejam iguais.

Etapa 6 Se necessário, multiplique todas as espécies, em uma ou em ambas as meias-reações, pelo fator necessário para igualar o número de elétrons nas duas meias-reações e, então, some-as, incluindo os estados físicos. Em alguns casos, é possível simplificar as meias-reações antes de combiná-las.

Por fim, simplifique a equação cancelando as espécies que aparecem em ambos os lados da seta e verifique nos dois lados se os átomos e as cargas estão balanceados.

Os exemplos 13.1 e 13.2 ilustram esse procedimento.

EXEMPLO 13.1

Balanceamento de uma equação redox em solução ácida

Os íons permanganato, MnO_4^-, reagem com ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, em solução ácida, em água, para produzir íons manganês(II) e dióxido de carbono. A equação simplificada (incluindo os estados) é

$$MnO_4^-(aq) + H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$$

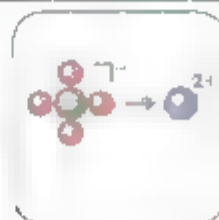
Balanceie a equação iônica simplificada desta reação.

PLANEJE Para balancear essa equação, use o procedimento descrito para as soluções ácidas na Caixa de Ferramentas 13.1.

RESOLVA

Meia-reação de redução:

Etapa 1 Identifique as espécies que estão sendo reduzidas.

O número de oxidação do Mn diminui de +7 para +2, logo, o íon MnO_4^- se reduz.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da redução.

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

Continua →

EXEMPLO 13.1 Continuação

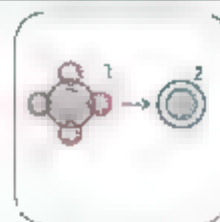
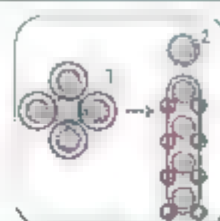
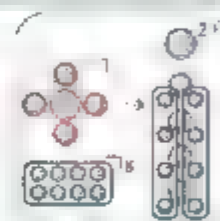
Etapa 3 Balanceie todos os elementos, exceto H e O.

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

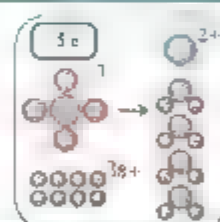
Etapa 4 Balanceie os átomos de O adicionando H_2O.

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Balanceie os átomos de H adicionando H^+.

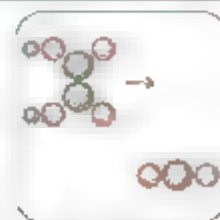
$$MnO_4^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons.

A carga líquida à esquerda é +7 e à direita, +2; precisamos de 5 elétrons à esquerda para levar a carga a +2.

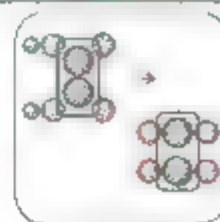
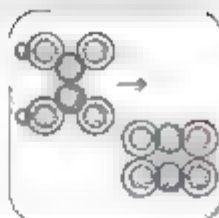
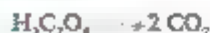
$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Meia-reação de oxidação:

Etapa 1 Identifique as espécies que estão sendo oxidadas.

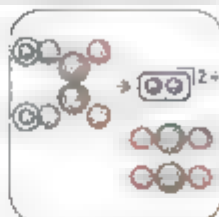
O número de oxidação do carbono aumenta de +3 para +4, logo, o ácido oxálico se oxida.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da oxidação.

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2$$

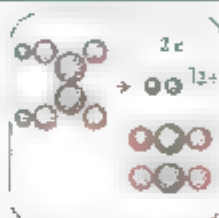
Etapa 3 Balanceie todos os elementos, exceto H e O.

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,CO_2$$

Etapa 4 Balanceie os átomos de O adicionando H_2O (nenhuma é necessária).

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2$$

Balanceie os átomos de H adicionando H^+.

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H^+$$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons.

A carga total à esquerda é 0 e à direita, +2; precisamos adicionar dois elétrons à direita para levá-la a 0.

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Uma nota em boa prática: Para verificar suas equações neste ponto, certifique-se de que o número de elétrons perdidos ou ganhos em cada meia-reação é igual à variação do número de oxidação do elemento que foi oxidado ou reduzido.

Agora, junte as duas equações.

Etapa 6 Escreva a equação total. Primeiro, balanceie os elétrons.

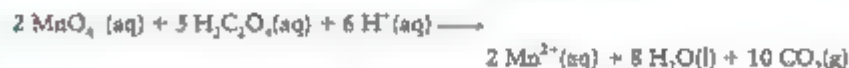
Cinco elétrons foram ganhos em uma das meias-reações, mas dois foram perdidos na outra, logo, precisamos ter 10 elétrons em cada meia-reação. Multiplique a meia-reação de redução por 2 e a meia-reação de oxidação por 5.

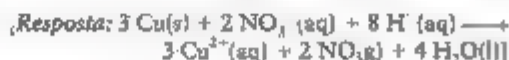
$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e^- \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$
$$5\ H_2C_2O_4 \longrightarrow 10\ CO_2 + 10\ H^+ + 10\ e^-$$

Adicione as duas equações e cancele os elétrons.

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 16\ H^+ \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 10\ CO_2 + 10\ H^+$$

Cancele 10 íons H^+ à esquerda e à direita e inclua os estados físicos.

$$2\ MnO_4^-(aq) + 5\ H_2C_2O_4(aq) + 6\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l) + 10\ CO_2(g)$$

Teste 13.1A O cobre reage com ácido nítrico diluído para formar nitrato de cobre(II) e o gás óxido nítrico, NO. Escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta:* $3\ Cu(s) + 2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$]

Teste 13.1B Uma solução de permanganato de potássio em meio ácido reage com ácido sulfuroso, $H_2SO_3(aq)$, para formar ácido sulfúrico e íons manganês(II). Escreva a equação iônica simplificada da reação. Em solução em água, em meio ácido, H_2SO_3 está na forma de moléculas eletricamente neutras e o ácido sulfúrico está na forma de íons HSO_4^-.

EXEMPLO 13.2

Balanceamento de uma equação redox em solução básica

Os produtos da reação entre íons brometo e permanganato, MnO_4^-, em água em meio básico, são óxido de manganês(IV) sólido, MnO_2, e íons bromato. Balanceie a equação química da reação.

PLANEJE Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 13.1 para soluções em meio básico.

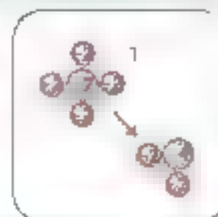
RESOLVA

Meia-reação de redução:

Etapa 1 Identifique as espécies que estão sendo reduzidas.

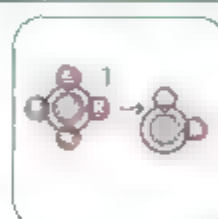
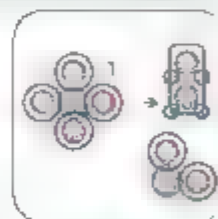
O número de oxidação do Mn diminui de +7, em MnO_4^-, para +4, em MnO_2; logo, o Mn do íon MnO_4^- se reduz.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da redução.

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$

Etapa 3 Os átomos de Mn estão balanceados.

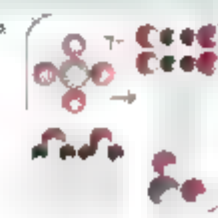
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$

Etapa 4 Balanceie os átomos de O adicionando H_2O.

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$$

Balanceie os átomos de H adicionando (para cada átomo de H em que for necessário) uma molécula de H_2O no lado de cada equação que precisa de hidrogênio e um íon OH^- no lado oposto. Aqui, quatro átomos de H são necessários do lado esquerdo.

$$MnO_4^- + 4\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O + 4\,OH^-$$

Cancele as espécies idênticas dos lados opostos da seta (neste caso, 2 H_2O).

$$MnO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons.

A carga total à esquerda é −1 e à direita, −4. Precisamos adicionar 3 elétrons à esquerda para ajustar as cargas.

$$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$$

Meia-reação de oxidação:

Etapa 1 Identifique as espécies que se oxidam.

O número de oxidação do bromo aumenta de −1 em Br^- para +5, em BrO_3^-, logo, Br^- se oxida.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da oxidação.

$$Br^- \longrightarrow BrO_3^-$$

Etapa 3 Os átomos de Br estão balanceados.

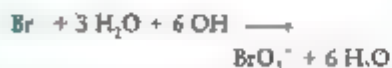
$$Br^- \longrightarrow BrO_3^-$$

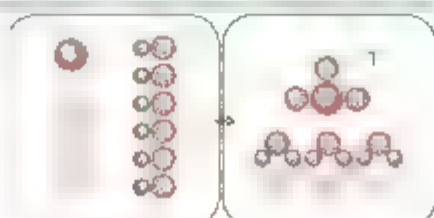
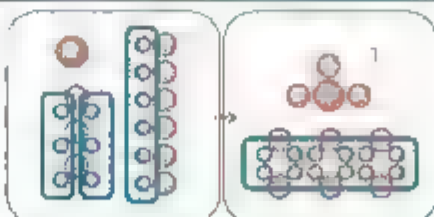
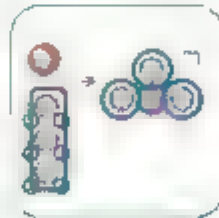
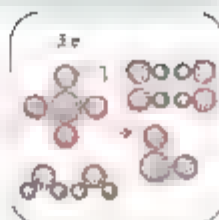
Etapa 4 Balanceie os átomos de O adicionando H_2O.

$$Br^- + 3\,H_2O \longrightarrow BrO_3^-$$

Balanceie os átomos de H adicionando moléculas de H_2O do lado que precisa hidrogênio e íons OH^- do lado oposto. Aqui, o lado direito precisa de átomos de H.

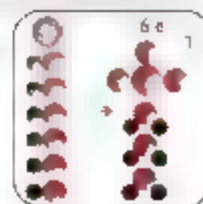
$$Br^- + 3\,H_2O + 6\,OH^- \longrightarrow$$

$$BrO_3^- + 6\,H_2O$$

Cancele as espécies iguais dos lados opostos da seta (neste caso, 3 H_2O).

$$Br^- + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,H_2O$$

Continua →

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons.

A carga total à esquerda é −7 e à direita, −1. Precisamos adicionar 6 elétrons à direita para ajustar as cargas.

$$Br^- + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^-$$

Nota em boa prática: Verifique, neste ponto, se o número de elétrons perdidos ou ganhos em cada meia-reação é igual à variação do número de oxidação do elemento oxidado ou reduzido.

Agora, junte as duas semirreações:

Etapa 6 Escreva a equação total.

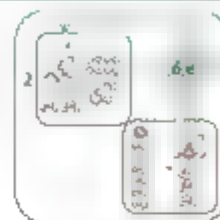
Como 6 elétrons são perdidos e 3 são ganhos, precisamos ter 6 elétrons em cada meia-reação. Multiplique a meia-reação de redução por 2.

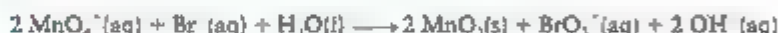
$$2\,MnO_4^- + 4\,H_2O + 6\,e^- \longrightarrow 2\,MnO_2 + 8\,OH^-$$

A meia-reação de oxidação permanece igual.

$$Br^- + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^-$$

Adicione as duas equações e cancele os elétrons.

$$2\,MnO_4^- + Br^- + 6\,OH^- + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,MnO_2 + BrO_3^- + 8\,OH^- + 3\,H_2O$$

Cancele 3 H_2O e 6 OH^- e adicione os estados físicos.

$$2\,MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

Teste 13.2A Uma solução de íons hipoclorito, em meio alcalino, reage com hidróxido de crômio(III) sólido para dar íons cromato e íons cloreto, em água. Escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta:* $2\,Cr(OH)_3(s) + 4\,OH^-(aq) + 3\,ClO^-(aq) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l) + 3\,Cl^-(aq)$]

Teste 13.2B Quando íons iodeto reagem com íons iodato em solução básica, em água, formam-se íons triiodeto, I_3^-. Escreva a equação iônica simplificada da reação. (Note que o mesmo produto é obtido nas duas meias-reações.)

A equação química de uma meia-reação de redução é adicionada à de uma meia-reação de oxidação para dar a equação química balanceada da reação redox total.

CÉLULAS GALVÂNICAS

Sempre que ligamos um aparelho de CD portátil ou o computador portátil, estamos completando um circuito que permite que uma reação química ocorra em uma bateria, uma descendente direta da pilha de Volta de metais e papel. A bateria é um exemplo de célula eletroquímica. Em geral, uma **célula eletroquímica** é um dispositivo em que uma corrente elétrica — o fluxo de elétrons através de um circuito — é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para forçar a ocorrência de uma reação não espontânea. Uma **célula galvânica** é uma célula eletroquímica em que uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica. Tecnicamente, uma **bateria** é uma coleção de células galvânicas unidas em série para que a voltagem produzida – sua capacidade de forçar uma corrente elétrica através de um circuito – seja a soma das voltagens de cada célula.

As células galvânicas são também conhecidas como *células voltaicas*.

O termo formal para "voltagem" é "diferença de potencial", que é medida em volts: 1 V = 1 J·C⁻¹ (veja a Seção 13.4).

13.3 Estrutura das células galvânicas

Como pode uma reação espontânea ser usada para gerar uma corrente elétrica? Podemos começar a responder essa questão examinando a reação redox entre o metal zinco e íons cobre(II).

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (A)$$

Em uma célula galvânica, uma reação química espontânea retira elétrons da célula através do catodo, o sítio de redução, e os libera no anodo, o sítio de oxidação.

13.4 Potencial de célula e energia livre de Gibbs de reação

Uma reação com muito poder de empurrar e puxar elétrons gera um alto potencial de célula (coloquialmente, uma voltagem alta). Uma reação com pequeno poder de empurrar e puxar elétrons só gera um pequeno potencial (uma voltagem baixa). Uma bateria descarregada é uma célula em que a reação atingiu o equilíbrio, perdeu o poder de mover elétrons e tem potencial igual a zero. A unidade SI de potencial é o volt (V). Um volt é definido de forma a que uma carga igual a um coulomb (1 C) atravessando uma diferença de potencial igual a um volt (1 V) libere um joule (1 J) de energia:

Um coulomb é a carga liberada por uma corrente de um ampère fluindo durante um segundo (1 C = 1 A·s).

$$1\ \text{V·C} = 1\ \text{J}$$

Para expressar essas ideias quantitativamente é interessante notar que o potencial elétrico é análogo ao potencial gravitacional. O trabalho máximo que um peso que cai pode realizar é igual à sua massa vezes a diferença de potencial gravitacional. Do mesmo modo, o trabalho máximo que um elétron pode realizar é igual à sua carga vezes a diferença de potencial elétrico que ele experimenta. O trabalho elétrico é um tipo de trabalho de não expansão, porque ele envolve a movimentação de elétrons sem variação do volume do sistema. Na Seção 8.14, vimos que, em temperatura e pressão constantes, o trabalho máximo de não expansão que um sistema pode executar é igual à energia livre de Gibbs. Nossa tarefa imediata é juntar esses dois conceitos e encontrar uma relação entre a energia livre de uma reação (uma propriedade termodinâmica) e a diferença de potencial (uma propriedade eletroquímica) produzida pela reação.

COMO FAZEMOS ISSO?

Vimos, na Seção 8.14 (Eq. 21), que a variação de energia livre de Gibbs é o trabalho máximo de não expansão que uma reação pode realizar em pressão e temperatura constantes.

$$\Delta G = w_e$$

O trabalho realizado quando uma quantidade n de elétrons (em mols) atravessa uma diferença de potencial E é sua carga vezes a diferença de potencial. A carga de um elétron é $-e$. A carga por mol de elétrons é $-eN_A$, em que N_A é a constante de Avogadro, logo, a carga total é $-neN_A$ e o trabalho realizado é

$$w_e = \text{carga total} \times \text{diferença de potencial} = (-neN_A) \times E$$

A constante de Faraday, F, é a magnitude da carga por mol de elétrons (o produto da carga elementar e pela constante de Avogadro N_A):

$$\begin{aligned} F = eN_A &= (1{,}602\,177 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (6{,}0223 \times 10^{23}\ (\text{mol}\ e^-)^{-1}) \\ &= 9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·}(\text{mol}\ e^-)^{-1} \end{aligned}$$

A constante de Faraday é normalmente abreviada como $F = 9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·mol}^{-1}$ (ou 96,485 kC·mol^{-1}). Podemos, então, escrever a expressão do trabalho, acima, como

$$w_e = -nFE$$

Quando essa equação é combinada com a equação termodinâmica que relaciona a energia livre de Gibbs com o trabalho de não expansão, obtemos

$$\Delta G = -nFE$$

As unidades de ΔG são joules (ou quilojoules), com um valor que depende de E e também da quantidade n (em mols) dos elétrons transferidos na reação. Assim, na reação A, $n = 2$ mols. Como na discussão da relação entre a energia livre de Gibbs e as constantes de equilíbrio (Seção 10.3), nós precisaremos usar, às vezes, essa relação em sua forma "molar", com n interpretado como um número puro.

$$\Delta G_r = -nFE$$

As unidades de ΔG_r são joules (ou quilojoules) por mol. O subscrito "r" é sempre indicação de que estamos usando a forma "molar".

A relação que derivamos,

$$\Delta G = -nFE \qquad (1a)$$

é muito importante, porque ela relaciona as informações termodinâmicas que estivemos compilando desde o Capítulo 7 às informações eletroquímicas que estamos começando a desenvolver neste capítulo. Quando usarmos a convenção "molar" para a energia de Gibbs de reação, adicionaremos o subscrito "r" e escreveremos

$$\Delta G_r = -nFE \qquad (1b)$$

em que n é um número puro, sem a unidade "mol". Podemos ver da equação que E representa um critério experimental de espontaneidade: se a diferença de potencial é positiva, a energia livre de reação é negativa, e a reação da célula tem a tendência espontânea de formar produtos. Se a diferença de potencial é negativa, a reação *inversa* da célula é espontânea, e a reação da célula tem a tendência espontânea de formar reagentes.

Existe, porém, uma hipótese oculta na derivação da Eq. 1. O trabalho *máximo* de não expansão é obtido quando a célula é operada *reversivelmente*. Portanto, a Eq. 1 só se aplica quando o poder de empurrar elétrons de uma célula é balanceado por uma fonte externa de potencial. Na prática, isso significa usar um voltímetro com resistência suficientemente alta para que a diferença de potencial seja medida sem retirar corrente. A diferença de potencial nessas condições é o potencial *máximo* que pode ser produzido. Ele é chamado de **potencial de célula** (que ainda é muito conhecido como *força eletromotriz*, fem, da célula). Daqui para diante, $E_{célula}$ sempre representará essa diferença de potencial. Uma *célula de trabalho*, isto é, uma célula que produz, de fato, corrente, como a bateria de um gravador de discos compactos, produzirá um potencial menor do que o predito pela Eq. 1.

Lembre-se da definição de reversibilidade da Seção 7.3, que exige que a força que age sobre o sistema seja balanceada por uma força igual e contrária.

EXEMPLO 13.3

Cálculo da energia livre de Gibbs de uma reação

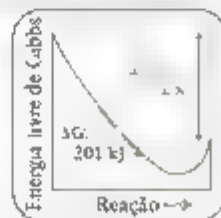
O potencial de uma célula de Daniell em determinadas concentrações de íons cobre e zinco é 1,04 V. Qual é a energia livre de Gibbs de reação nessas condições?

Antecipe Como a célula gera corrente elétrica, devemos esperar que a energia livre de Gibbs de reação seja negativa, que corresponde a uma reação espontânea.

PLANEJE Use a Eq. 1 para determinar a energia livre de Gibbs de reação a partir do potencial de célula.

RESOLVA A partir da equação química da reação da célula de Daniell (reação A), temos que $n = 2$ mols.

De $\Delta G_r = -nFE_{célula}$

$$\Delta G_r = -(2\ \text{mol}) \times (9,6485 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}) \times (1,04\ \text{V})$$
$$= -2,01 \times 10^5\ \text{C}\cdot\text{V}$$

Avalie Como 1 C·V = 1 J, podemos concluir que a energia livre de Gibbs da reação A, nessas condições, é −201 kJ. Como esse valor é negativo, como esperado, a reação é espontânea na direção direta para essa composição da célula.

Uma nota em boa prática: O valor de n depende da equação balanceada. Verifique se n corresponde ao número de mols de elétrons transferidos na equação balanceada.

Continua →

Teste 13.3A A reação que ocorre em uma célula nicad é $Cd(s) + 2\,Ni(OH)_3(s) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,Ni(OH)_2(s)$ e o potencial de célula completamente carregada é 1,25 V. Qual é a energia livre da reação? (Veja a Tabela 13.2.)

[*Resposta:* −241 kJ]

Teste 13.3B A reação que ocorre em uma célula de bateria de prata, usada em algumas câmeras e relógios de pulso, é $Ag_2O(s) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + ZnO(s)$ e o potencial de célula quando nova é 1,6 V. Qual é a energia livre da reação? (Veja a Tabela 13.2.)

Usaremos, frequentemente, a Eq. 1 para a energia livre de Gibbs *padrão* de reação, $\Delta G°$, que se torna

$$\Delta G° = -nFE_{célula}° \qquad (2)*$$

Nessa expressão, $E_{célula}°$ é o **potencial padrão da célula**, o potencial medido quando todas as espécies participantes estão em seu estado padrão. Na prática, essa condição significa que todos os gases estão a 1 bar e os íons em 1 mol·L⁻¹, e que todos os sólidos e líquidos estão puros. Por exemplo, para medir o potencial padrão da célula de Daniell, devemos usar uma solução 1 M de $CuSO_4(aq)$ e um eletrodo de cobre puro em um compartimento e uma solução 1 M de $ZnSO_4(aq)$ e um eletrodo de zinco puro no outro.

Mais precisamente, todos os solutos devem ter atividade igual a um, não molaridade igual a um. As atividades diferem apreciavelmente das molaridades em soluções de eletrólitos porque os íons interagem a distâncias maiores. Entretanto, ignore aqui essa complicação.

O valor de $E_{célula}$ é o mesmo, não importa como escrevemos a reação, mas o valor de ΔG depende dos coeficientes estequiométricos da equação química. Ao multiplicar todos os coeficientes por 2, também dobramos o valor de n, logo $E_{célula} = -\Delta G/nF$ permanece constante. Em outras palavras, embora a energia livre de Gibbs da reação mude quando a equação química é multiplicada por um fator, $E_{célula}$ (e seu valor padrão, $E_{célula}°$) não se altera.

	$\Delta G°$	$E_{célula}°$
$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$	−212 kJ	+1,10 V
$2\,Zn(s) + 2\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Cu(s)$	−424 kJ	+1,10 V

Uma consequência prática dessa conclusão é que o potencial de célula é independente do tamanho da célula. Para obter um potencial superior ao previsto pela Eq. 1, temos de construir uma bateria ligando as células em série. O potencial é, então, a soma dos potenciais das células isoladas (veja na Seção 13.15 alguns exemplos).

O potencial de célula e a energia livre de Gibbs de reação estão relacionados pela Eq. 1 ($\Delta G = -nFE_{célula}$) e seus valores padrão pela Eq. 2 ($\Delta G° = -nFE_{célula}°$). A magnitude do potencial de célula não depende de como a equação química é escrita.

13.5 Notação das células

FIGURA 13.4 Em uma célula galvânica, os elétrons produzidos por oxidação no anodo (−) atravessam o circuito externo e reentram na célula pelo catodo (+), onde provocam redução. O circuito se completa dentro da célula pela migração dos íons através da ponte salina. Quando o potencial de célula é medido não existe fluxo de corrente. O voltímetro mede a tendência dos elétrons em fluir de um eletrodo para o outro.

Os químicos usam uma notação especial para especificar a estrutura dos compartimentos dos eletrodos de células galvânicas. Os dois eletrodos na célula de Daniell, por exemplo, são descritos como $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$ e $Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$. Cada linha vertical representa uma interface entre as fases, nesse caso, entre o metal sólido e os íons em solução.

Descrevemos simbolicamente a estrutura de uma célula com o auxílio de um **diagrama de célula**, a partir das convenções da IUPAC, usadas por cientistas de todo o mundo. O diagrama da célula de Daniell, por exemplo, é

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)|Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

Na célula de Daniell, as soluções de sulfato de zinco e de sulfato de cobre(II) se encontram dentro da barreira porosa para completar o circuito. Entretanto, quando íons diferentes se misturam, eles podem afetar a voltagem da célula. Para impedir a mistura das soluções, os químicos usam uma **ponte salina** para unir os dois compartimentos de eletrodo e completar o circuito elétrico. Uma ponte salina típica é um gel, colocado em um tubo em U invertido, que contém uma solução salina concentrada em água (Fig. 13.4). A ponte permite o fluxo de íons e completa o circuito elétrico, mas os íons são escolhidos de forma a não afetar a reação da célula (usa-se frequentemente KCl). Em um diagrama de célula, a ponte salina é indicada por duas barras verticais (||) e o arranjo da Figura 13.4 é escrito como

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

Ponto para pensar Existem sais que você, definitivamente, não usaria em uma ponte salina?

No diagrama da célula, qualquer componente metálico inerte de um eletrodo é escrito como o componente mais externo daquele eletrodo. Por exemplo, um eletrodo de hidrogênio construído com platina é descrito como $H^+(aq)|H_2(g)|Pt(s)$ quando ele está à direita e como $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$ quando está à esquerda. Um eletrodo formado por um fio de platina mergulhado em uma solução contendo íons ferro(II) e ferro(III) é descrito como $Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$ ou $Pt(s)|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$. Nesse caso, as espécies oxidada e reduzida estão na mesma fase e usa-se uma vírgula, e não uma linha, para separá-los. Pares de íons em solução são normalmente escritos na ordem Ox,Red.

Quando é importante enfatizar o arranjo espacial de um eletrodo, a ordem pode indicar este arranjo, como em $Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$.

Teste 13.4A Escreva o diagrama de uma célula que tem um eletrodo de hidrogênio, à esquerda, e um eletrodo de ferro(III)/ferro(II), à direita. Os dois compartimentos de eletrodos estão ligados por uma ponte salina e platina é usada como condutor em cada eletrodo.

[***Resposta:*** $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$]

Teste 13.4B Escreva o diagrama de uma célula que tem um eletrodo formado por um fio de manganês mergulhado em uma solução de íons manganês(II), à esquerda, uma ponte salina e um eletrodo cobre(II)/cobre(I) com um fio de platina, à direita.

Como já vimos, o potencial de célula é medido com um voltímetro eletrônico (Fig. 13.5). Nós identificamos o catodo determinando qual é o terminal positivo. Se o catodo é o eletrodo que colocamos à direita no diagrama da célula, então, por convenção, o potencial de célula descrito pelo diagrama de célula é registrado como positivo, como em

Antigamente, os potenciais de célula eram medidos com um aparelho chamado potenciômetro, mas os equipamentos eletrônicos são mais confiáveis e fáceis de interpretar.

elétrons

$$\underset{\text{Anodo}}{Zn(s)|Zn^{2+}(aq)}||\underset{\text{Catodo}}{Cu^{2+}(aq)|Cu(s)} \qquad E_{\text{célula}} = +1{,}10\ V$$

(O potencial de célula depende das concentrações dos íons, como veremos adiante. Aqui, registramos o valor observado quando as duas soluções têm concentrações iguais de cátions.) Neste caso, pode-se imaginar que os elétrons tendem a atravessar o circuito da esquerda da célula, como escrita (o anodo), para a direita (o catodo). Entretanto, se o catodo é o eletrodo que colocamos à esquerda do diagrama de célula, o potencial de célula é registrado como negativo, como em

elétrons

$$\underset{\text{Catodo (+)}}{Cu(s)|Cu^{2+}(aq)}||\underset{\text{Anodo}}{Zn^{2+}(aq)|Zn(s)} \qquad E_{\text{célula}} = -1{,}10\ V$$

FIGURA 13.5 O potencial de célula é medido com um voltímetro eletrônico, um aparelho construído para usar uma quantidade de corrente desprezível, o que faz a composição da célula não se alterar durante a medida. O visor mostra um valor positivo quando o terminal + do medidor está ligado ao catodo da célula galvânica, que também é um terminal +. A ponte salina completa o circuito elétrico dentro da célula.

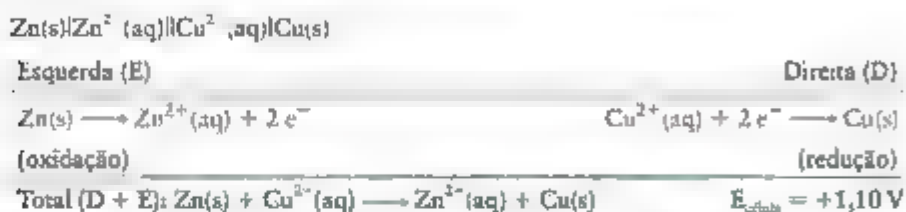
Animação 13.5

Em resumo, o sinal do potencial de célula registrado de acordo com o diagrama da célula é igual ao do eletrodo que está à direita no diagrama.

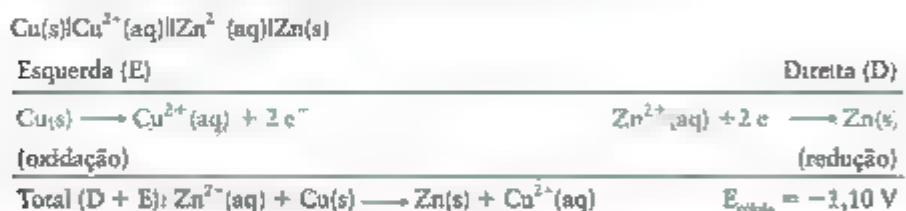
- Um potencial de célula positivo indica que o eletrodo que está à direita no diagrama da célula é o catodo.
- Um potencial de célula negativo indica que o eletrodo que está à direita no diagrama da célula é o anodo.

Um determinado diagrama de célula corresponde a uma forma específica de escrever a reação da célula correspondente. *Para escrever a reação da célula que corresponde a um determinado diagrama de célula*, supomos que o eletrodo que está à direita no diagrama é o sítio de redução e que o eletrodo que está à esquerda é o sítio de oxidação, e, então, escrevemos as meias-reações correspondentes. Assim, para $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$, escrevemos

$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$

Esquerda (E)	Direita (D)
$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
(oxidação)	(redução)
Total (D + E): $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$	$E_{célula} = +1{,}10\text{ V}$

Como $E_{célula} > 0$ e, portanto, $\Delta G < 0$ para essa reação, a reação da célula, como escrita, é espontânea para as concentrações de íons escolhidas. Para a forma alternativa de escrever o diagrama de célula, $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$, escreveríamos

$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$

Esquerda (E)	Direita (D)
$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$
(oxidação)	(redução)
Total (D + E): $Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Zn(s) + Cu^{2+}(aq)$	$E_{célula} = -1{,}10\text{ V}$

Como $E_{célula} < 0$ e, portanto, $\Delta G > 0$, o *inverso* da reação da célula, como foi escrita, é espontânea para as concentrações de íons escolhidas.

O procedimento geral para escrever a equação química da reação que corresponde a um determinado diagrama de célula está descrito na Caixa de Ferramentas 13.2.

CAIXA DE FERRAMENTAS 13.2 Como escrever a reação da célula que corresponde a um diagrama de célula

BASE CONCEITUAL

Um diagrama de célula corresponde a uma reação de célula específica, na qual o eletrodo que está à direita é considerado o sítio de redução, e o eletrodo que está à esquerda, o sítio de oxidação. O sinal do potencial de célula indica se a reação resultante é espontânea na direção escrita ($E > 0$) ou se a reação inversa é espontânea ($E < 0$).

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a equação do eletrodo à direita do diagrama da célula como uma meia-reação de redução.

Etapa 2 Escreva a equação do eletrodo à esquerda do diagrama da célula como uma meia-reação de oxidação.

Etapa 3 Multiplique uma das equações, ou as duas, pelo fator necessário para tornar idênticos o número de elétrons de cada lado e, então, adicione as duas equações.

Se o potencial de célula for positivo, a reação é espontânea no sentido escrito. Se for negativo, a reação inversa é espontânea.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 13.4.

EXEMPLO 13.4

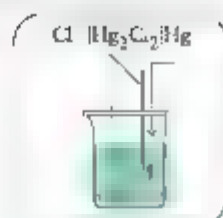
Escrever uma reação de célula

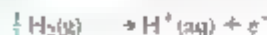
Escreva a reação da célula $Pt(s)|H_2(g)|HCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$.

PLANEJE Siga o protocolo descrito na Caixa de Ferramentas 13.2.

RESOLVA

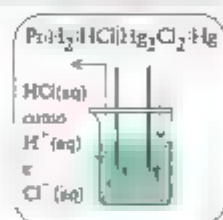
Etapa 1 Escreva a equação da redução no eletrodo à direita.

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq)$$

Etapa 2 Escreva a equação da oxidação no eletrodo à esquerda.

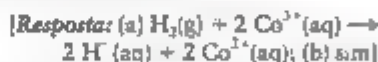
$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g) \longrightarrow H^+(aq) + e^-$$

Etapa 3 Para balancear os elétrons, multiplique a meia-reação de oxidação por 2.

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

Adicione as duas meias-reações.

$$Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,H^+(aq)$$

Se as concentrações da célula, como foram escritas, levarem a um potencial de célula positivo (isto é, o eletrodo mercúrio/cloreto de mercúrio(I) é positivo), então mercúrio(I) está sendo reduzido e a reação como foi escrita é espontânea. Se as concentrações levarem a um potencial de célula negativo (isto é, o eletrodo de hidrogênio é positivo), então o inverso da reação que derivamos é espontâneo.

Teste 13.5A (a) Escreva a equação química da reação que corresponde à célula $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Co^{3+}(aq),Co^{2+}(aq)|Pt(s)$. (b) Sabendo que o potencial de célula é positivo, será que a reação da célula é espontânea tal como ela está escrita?

[***Resposta:*** (a) $H_2(g) + 2\,Co^{3+}(aq) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Co^{2+}(aq)$; (b) sim]

Teste 13.5B (a) Escreva a equação química da reação que corresponde à célula $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)||Hg_2(NO_3)_2(aq)|Hg(l)$. (b) Sabendo que o potencial de célula é positivo, será que a reação da célula é espontânea tal como ela está escrita?

Descreve-se um eletrodo representando-se as interfaces entre as fases por uma linha vertical. Um diagrama de célula mostra o arranjo físico das espécies e interfaces, com a ponte salina sendo indicada por uma linha dupla vertical. O sinal do potencial de célula é igual ao do eletrodo que está à direita no diagrama de célula. O sinal positivo do potencial de célula indica que a reação, como está escrita, é espontânea.

13.6 Potenciais padrão de eletrodo

Existem milhares de células galvânicas que podem ser estudadas. Porém, em vez de ter de estudar todas essas diferentes células, é muito mais simples estudar o número muito inferior de eletrodos que são combinados para formar as células. Em condições padrão (isto é, todos os solutos estão presentes em 1 mol·L^{-1} e todos os gases em 1 bar), podemos imaginar que cada eletrodo tem uma contribuição característica, chamada de **potencial padrão**, $E°$. O potencial padrão mede o poder de puxar elétrons de um único eletrodo. Em uma célula

O potencial padrão é também chamado de *potencial padrão de eletrodo*. Como eles são sempre escritos para as meias-reações de redução, algumas vezes são chamados de *potenciais padrão de redução*.

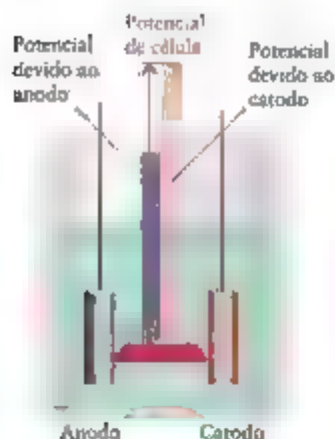



FIGURA 13.6 O potencial de célula pode ser entendido como a diferença entre os potenciais produzidos pelos dois eletrodos.

galvânica, os eletrodos puxam em direções opostas e o poder total da célula de puxar elétrons, o potencial padrão de célula, é a *diferença* entre os potenciais padrão dos dois eletrodos (Fig. 13.6). Essa diferença é sempre escrita como

$$E_{célula}° = E° \text{ (eletrodo à direita do diagrama de célula)} - E° \text{ (eletrodo à esquerda do diagrama de célula)} \quad (3a)$$

ou, abreviadamente,

$$E_{célula}° = E_D° - E_E° \quad (3b)$$

Se $E_{célula}° > 0$, a reação da célula correspondente é espontânea nas condições padrão (isto é, como explicado na Seção 10.3, $K > 1$) e o eletrodo da direita do diagrama da célula serve como catodo. Por exemplo, no caso da célula

$Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$,
correspondendo a $2\,Ag^{+}(aq) + Fe(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Fe^{2+}(aq)$

podemos escrever

$$E_{célula}° = E°(Ag^{+}/Ag) - E°(Fe^{2+}/Fe)$$

e encontramos que $E_{célula}° = +1{,}24$ V, em 25°C. Como $E_{célula}° > 0$, a reação da célula é espontânea em condições padrão e o metal ferro pode reduzir íons prata. Se tivéssemos escrito a célula na ordem oposta,

$Ag(s)|Ag^{+}(aq)||Fe^{2+}(aq)|Fe(s)$,
correspondendo a $2\,Ag(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + Fe(s)$

teríamos escrito

$$E_{célula}° = E°(Fe^{2+}/Fe) - E°(Ag^{+}/Ag)$$

e teríamos encontrado $E_{célula}° = -1{,}24$ V. Nós teríamos concluído que para esta reação $K < 1$, com os reagentes dominando o equilíbrio. A conclusão, porém, seria a mesma: o ferro tem tendência a reduzir a prata.

Uma nota em boa prática: Embora frequentemente se afirme que $E_{célula}° > 0$ significa uma reação espontânea, isto só é verdade quando os reagentes e produtos estão no estado padrão. Em outras composições, a reação inversa pode ser espontânea. É muito melhor olhar $E_{célula}° > 0$ como significando que $K > 1$ para a reação e $E_{célula}° < 0$ como significando que $K < 1$, porque a constante de equilíbrio é uma característica fixa da reação. Se a reação direta é positiva ou não, depende dos tamanhos relativos de Q e K, como explicado no Capítulo 10.

O problema com a compilação de uma lista de potenciais padrão é que só conhecemos o potencial *total* da célula, não a contribuição de cada eletrodo. Um voltímetro colocado entre os dois eletrodos de uma célula galvânica mede a *diferença* entre os potenciais, e não os valores de cada um deles. Para obter os valores numéricos dos potenciais padrão, temos de estabelecer arbitrariamente que o potencial padrão de um eletrodo em particular, o eletrodo de hidrogênio, é igual a zero em todas as temperaturas:

$$2\,H^{+}(g) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0$$

Na notação do par redox, $E°(H^{+}/H_2) = 0$, em todas as temperaturas. O eletrodo de hidrogênio em seu estado padrão, com o gás hidrogênio em 1 bar e a concentração de íons hidrogênio igual a 1 mol·L^{-1} (estritamente, atividade unitária), é chamado de **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH). O eletrodo padrão de hidrogênio é, então, usado para definir o potencial padrão de qualquer outro eletrodo:

> O potencial padrão de um par é o potencial padrão de uma célula (inclusive o sinal) na qual o par forma o eletrodo à direita do diagrama de célula e o eletrodo de hidrogênio forma o eletrodo à esquerda do diagrama de célula.

Por exemplo, para a célula

$Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$

encontramos que o potencial padrão de célula é 0,34 V, com o eletrodo de cobre no catodo, logo $E_{célula}° = +0,34$ V. Como a contribuição do eletrodo de hidrogênio para o potencial padrão da célula é zero, o potencial de célula é atribuído totalmente ao eletrodo de cobre e podemos escrever

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E°(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$$

O potencial padrão de um eletrodo é uma medida da tendência da meia-reação associada ocorrer em relação à redução de íons H^+. Por exemplo, como a reação de célula

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq)$$

tem $K > 1$ (porque $E_{célula}° > 0$), podemos considerar a capacidade de oxidação de $Cu^{2+}(aq)$, representada pela meia-reação $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$, como maior do que a capacidade de oxidação de $H^+(aq)$, representada pela meia-reação $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$. Consequentemente, os íons Cu^{2+} podem ser reduzidos ao metal cobre pelo gás hidrogênio no sentido em que $K > 1$ para a reação. Em geral (Fig. 13.7):

> Quanto mais *positivo* for o potencial, maior será o poder de puxar elétrons da meia-reação de redução e, portanto, mais forte será o poder de oxidação do par redox (mais forte será a tendência da meia-reação ocorrer como uma redução).

Animação 13.7

FIGURA 13.7 (a) Um par com pequeno potencial positivo tem pouco poder de ser reduzido, logo, tem um pequeno poder de puxar elétrons (é um fraco aceitador de elétrons) em relação aos íons hidrogênio e, portanto, é um agente oxidante fraco. (b) Um par com grande potencial positivo tem muito poder de puxar elétrons (é um forte aceitador de elétrons) e é um agente oxidante forte.

Vejamos, agora, a célula

$$Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$$

e a reação de célula correspondente

$$Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Zn(s) + 2\,H^+(aq)$$

A magnitude do potencial de célula padrão é 0,76 V, mas, neste caso, o eletrodo de hidrogênio é o catodo: portanto, o potencial de célula padrão é registrado como −0,76 V. Como todo o potencial é atribuído ao eletrodo de zinco, podemos escrever

$$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$

O potencial padrão negativo significa que o eletrodo Zn^{2+}/Zn é o anodo em uma célula em que o outro eletrodo é H^+/H_2 e, portanto, o *inverso* da reação da célula, especificamente

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

tem $E_{célula}° > 0$ e portanto $K > 1$. Podemos concluir que a capacidade de redução de Zn(s) na meia-reação $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ é maior do que a capacidade de redução de $H_2(g)$ na meia-reação $H_2(g) \rightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$. Consequentemente, o metal zinco pode reduzir íons H^+ em solução ácida a gás hidrogênio nas condições padrão. Em geral (Fig. 13.8):

> Quanto mais *negativo* for o potencial, maior será o poder de doação de elétrons da meia-reação de oxidação e, portanto, mais forte é o poder de *redução* do par redox (isto é, mais forte é a tendência da meia-reação de ocorrer como uma oxidação).

Animação 13.8

FIGURA 13.8 (a) Um par com pequeno potencial negativo tem pouca tendência a ser oxidada e tem um poder pequeno de empurrar elétrons (é um fraco doador de elétrons, em relação aos íons hidrogênio e, portanto, é um agente redutor fraco. (b) Um par com um grande potencial negativo tem muito poder de empurrar elétrons (é um forte doador de elétrons, e é um agente redutor forte.

A Tabela 13.1 apresenta vários potenciais padrão medidos em 25°C (a única temperatura que usaremos). Uma lista maior pode ser encontrada no Apêndice 2B. Os potenciais padrão dos elementos variam de forma complicada na Tabela Periódica (Fig. 13.9). Entretanto, os mais negativos – as espécies com maior poder redutor – são normalmente encontrados do lado esquerdo da Tabela Periódica, e os mais positivos – as espécies com maior poder oxidante – são encontrados próximo ao canto direito superior.

Observe que, no Apêndice 2B, os potenciais padrão estão listados pelo valor numérico em ordem alfabética, para facilitar a consulta.

EXEMPLO 13.5

Determinação do potencial padrão de um eletrodo

O potencial padrão de um eletrodo de zinco é −0,76 V, e o potencial padrão da célula

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)|Pt(s)$$

é +0,91 V. Qual é o potencial padrão do eletrodo Sn^{4+}/Sn^{2+}?

Continua →

TABELA 13.1 Potenciais padrão em 25°C*

Espécie	Meia-reação de redução	$E°$ (V)
A forma oxidada é fortemente oxidante		
F_2/F^-	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,87
Au^+/Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,69
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O$	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-},H^+/Cr^{3+},H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
$O_2,H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,23; +0,82 em pH = 7
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1,09
$NO_3^-,H^+/NO,H_2O$	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0,96
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
I_2/I^-	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0,54
$O_2,H_2O/OH^-$	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0,40; +0,82 em pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl/Ag,Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
H^+/H_2	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, por definição
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,04
$O_2,H_2O/HO_2^-,OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	−0,08
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,76
$H_2O/H_2,OH^-$	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0,83; −0,42 em pH = 7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,36
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,71
K^+/K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,93
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,05
A forma reduzida é fortemente redutora		

*Para uma tabela mais abrangente, veja o Apêndice 2B.

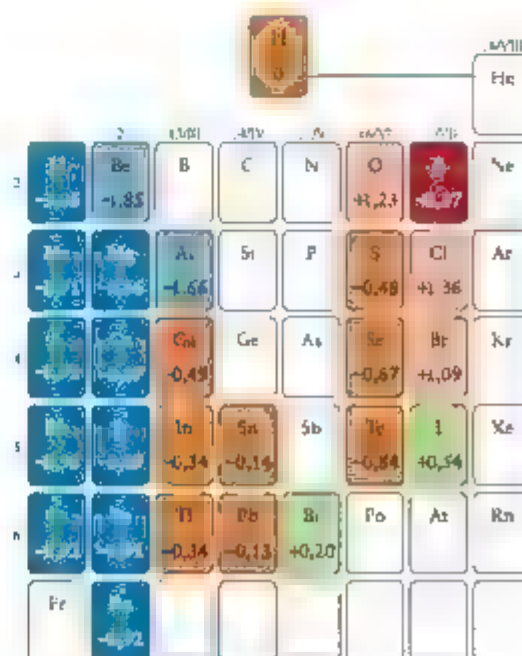



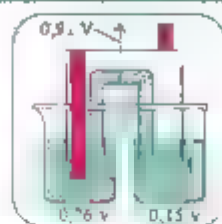
FIGURA 13.9 Variação dos potenciais padrão nos grupos principais da Tabela Periódica. Observe que os valores mais negativos ocorrem no bloco *s* e que os mais positivos estão próximos ao flúor.

Antecipe Como o potencial de célula é positivo, a reação da célula é espontânea em condições padrão como está escrito, ou seja, o eletrodo à direita (estanho) age como catodo. Portanto, estanho(IV) tem um potencial de ser reduzido mais alto do que o zinco e devemos esperar que o potencial padrão do eletrodo Sn^{4+}/Sn^{2+} seja mais positivo do que o do zinco.

PLANEJE Para determinar o potencial padrão de um eletrodo a partir do potencial de uma célula padrão em que o potencial padrão do outro eletrodo é conhecido, usamos a Eq. 3 rearranjada como $E_D° = E_{célula}° + E_E°$.

RESOLVA

Da Eq. 3, $E_{célula}° = E_R° - E_L°$,

$$E_{célula}° = E°(Sn^{4+}/Sn^{2+}) - E°(Zn^{2+}/Zn) = +0,91\ V$$

Rearranje a Eq. 3 para $E_D° = E_{célula}° + E_E°$:

$$\begin{aligned} E°(Sn^{4+}/Sn^{2+}) &= E_{célula}° + E°(Zn^{2+}/Zn) \\ &= 0,91\ V + (-0,76\ V) \\ &= +0,15\ V \end{aligned}$$

Avalie Como esperado o eletrodo Sn^{4+}/Sn^{2+} tem o potencial padrão mais positivo.

Teste 13.6A O potencial padrão do par Ag^+/Ag é +0,80 V, e o potencial padrão da célula $Pt(s)|I_2(s)|I^-(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$ é +0,26 V na mesma temperatura. Qual é o potencial padrão do par I_2/I^-?

[*Resposta:* +0,54 V]

Teste 13.6B O potencial padrão do par Fe^{2+}/Fe é −0,44 V e o potencial padrão da célula $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Pb^{2+}(aq)|Pb(s)$ é 0,31 V. Qual é o potencial padrão do par Pb^{2+}/Pb?

Em alguns casos, as tabelas de dados disponíveis não contêm o potencial padrão em que estamos interessados, mas têm valores muito próximos para o mesmo elemento. Por exemplo, podemos desejar o potencial padrão do par Ce^{4+}/Ce, mas só conhecemos os valores dos pares Ce^{3+}/Ce e Ce^{4+}/Ce^{3+}. Nestes casos, o potencial padrão de um par não pode ser determinado por adição ou subtração direta de potenciais padrão. Podemos, porém, calcular os valores de ΔG° de cada meia-reação e combiná-los para obter o ΔG° da meia-reação desejada. Em seguida, podemos converter o valor de ΔG° ao potencial padrão correspondente usando a Eq. 2.

EXEMPLO 13.6

Cálculo do potencial padrão de um par a partir de dois pares relacionados

Use a informação do Apêndice 2B para determinar o potencial padrão do par redox Ce^{4+}/Ce, para o qual a meia-reação de redução é

$$Ce^{4+}(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad (B)$$

PLANEJE Use a lista alfabética do Apêndice 2B para achar meias-reações que possam ser combinadas para dar a meia-reação desejada. Combine essas meias-reações e suas energias livres de Gibbs de reação. Converta as energias livres de Gibbs em potenciais padrão usando a Eq. 2 e simplifique as expressões obtidas.

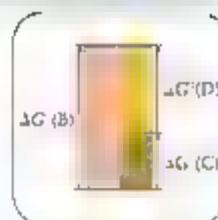
RESOLVA A partir dos dados do Apêndice 2B, podemos escrever

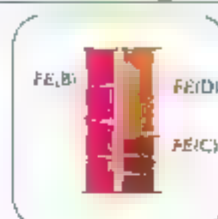
$$Ce^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad E° = -2,48\ V \qquad (C)$$

$$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(s) \qquad E° = +1,61\ V \qquad (D)$$

Continua →

Adicione as energias livres de Gibbs para encontrar a energia livre de Gibbs total.

$$\Delta G^{\circ}(B) = \Delta G^{\circ}(C) + \Delta G^{\circ}(D)$$

De $\Delta G_r^{\circ} = -nFE^{\circ}$,

$$-4FE^{\circ}(B) = -3FE^{\circ}(C) + \{-FE^{\circ}(D)\}$$

Dividindo por $-4F$,

$$E^{\circ}(B) = \frac{3E^{\circ}(C) + E^{\circ}(D)}{4}$$

Substitua os valores.

$$E^{\circ}(B) = \frac{3(-2{,}48\ V) + 1{,}61\ V}{4} = -1{,}46\ V$$

Note que esse valor não é igual à soma dos potenciais das meias-reações C e D ($-0{,}87$).

Teste 13.7A Use os dados do apêndice 2B para calcular o potencial padrão do par $Au^{3+}(aq)/Au^{+}(aq)$.

[*Resposta:* + 1,26 V]

Teste 13.7B Use os dados do apêndice 2B para calcular o potencial padrão do par $Mn^{2+}(aq)/Mn(s)$.

Oxidante forte

Potencial padrão →

0 — H^{+}/H_2

Podem reduzir H^{+}

Redutor forte

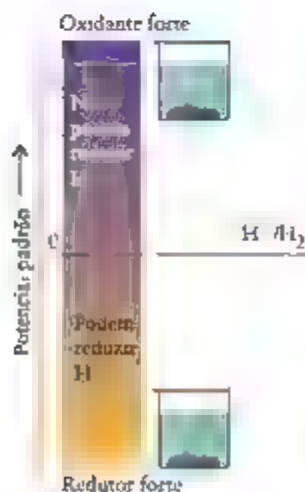



FIGURA 13.10 Significado do potencial padrão. Somente pares com potenciais padrão negativos (que ficam, portanto, abaixo do hidrogênio na série eletroquímica) podem reduzir os íons hidrogênio nas condições padrão. O poder de redução cresce à medida que o potencial padrão fica mais negativo.

O potencial padrão de um eletrodo é o potencial padrão de uma célula em que o eletrodo a esquerda do diagrama de célula é um eletrodo de hidrogênio. Um metal com potencial padrão negativo tem a tendência termodinâmica de reduzir íons hidrogênio em solução. Os íons de um metal que tem potencial padrão positivo tendem a ser reduzidos pelo gás hidrogênio.

13.7 Série eletroquímica

Quando os pares redox são ordenados segundo os potenciais padrão, temos uma lista de agentes oxidantes e redutores ordenados de acordo com sua força. Como vimos, *quanto mais negativo for o potencial padrão de um par, maior será sua força como redutor.* Só uma espécie com um potencial negativo pode reduzir os íons hidrogênio em condições padrão (isto é, tem $K > 1$ para a redução de íons hidrogênio). Um par com um potencial positivo, como Au^{+}/Au, não pode reduzir os íons hidrogênio nas condições padrão no sentido de que esta reação teria $K < 1$ e, comumente, $K \ll 1$ para a redução de íons hidrogênio (Fig. 13.10).

A Tabela 13.1, vista como uma tabela de forças relativas dos agentes oxidantes e redutores, é chamada de **série eletroquímica**. As espécies que estão à esquerda, em cada equação da Tabela 13.1, são agentes oxidantes em potencial. Elas podem, porém, ser também reduzidas. As espécies à direita das equações são agentes redutores em potencial. Uma espécie oxidada da lista (à esquerda da equação) tem tendência a oxidar as espécies reduzidas que ficam abaixo dela. Por exemplo, os íons Cu^{2+} oxidam o metal zinco. Uma espécie reduzida (à direita na equação) tem tendência a reduzir uma espécie oxidada que fica acima dela. Por exemplo, o metal zinco reduz os íons H^{+} a gás hidrogênio.

Quanto mais alta for a posição de uma substância à esquerda da equação na Tabela 13.1, maior a sua força como oxidante. Por exemplo, F_2 é um agente oxidante forte e Li^+ é um agente oxidante muito fraco. Segue-se, também, que quanto menor for o potencial padrão, maior será a força de redução da espécie reduzida do lado direito da equação na Tabela 13.1. Por exemplo, o metal lítio é o agente redutor mais forte da tabela.

Teste 13.8A Será que o chumbo pode produzir o metal zinco a partir de uma solução de sulfato de zinco em água nas condições padrão?

[*Resposta:* Não, porque o chumbo está acima do zinco na Tabela 13.1.]

Teste 13.8B Será que o gás cloro pode oxidar a água a gás oxigênio em meio básico sob condições padrão?

Podemos usar a série eletroquímica para predizer se uma reação tem $K > 1$ ou $K < 1$. Uma reação de célula que tem $K > 1$ tem $E_{célula}° > 0$. O potencial padrão de célula é positivo quando o potencial padrão da meia-reação de redução é mais positivo do que o da meia-reação de oxidação.

EXEMPLO 13.7

Cálculo do potencial padrão de célula de uma reação redox

Soluções ácidas de permanganato em água e soluções ácidas de dicromato são agentes oxidantes poderosos. Suponha que soluções dos dois reagentes foram preparadas e serviram como as duas meias-células em uma célula galvânica com eletrodos de platina que gera uma corrente em um circuito externo. (a) Determine o potencial padrão da célula assim construída. (b) Escreva a equação iônica simplificada da reação de célula que tem o potencial padrão positivo. (c) Escreva o diagrama de célula da reação.

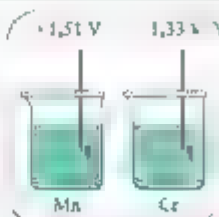
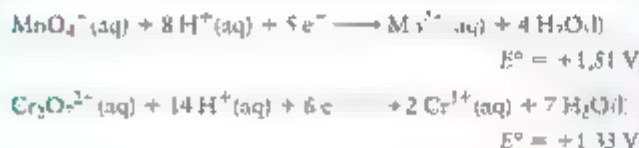
Antecipe O potencial padrão do permanganato está acima do potencial padrão do dicromato na Tabela 13.1. Portanto, devemos esperar que em condições padrão o íon permanganato aja como agente oxidante e o íon dicromato como agente redutor.

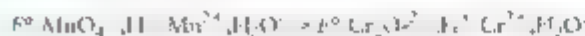
PLANEJE Encontre as duas meias-reações no Apêndice 2B e anote seus potenciais padrão. O par que tiver o potencial mais positivo agirá como oxidante (e será o sítio de redução). O mesmo par será também o eletrodo à direita no diagrama de célula que corresponde à reação de célula espontânea nas condições padrão. Para calcular o potencial padrão de célula, subtraia o potencial padrão da meia-reação de oxidação (a que tem o potencial padrão menos positivo) do potencial padrão da meia-reação de redução. Para escrever a reação da célula, siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 13.2.

RESOLVA

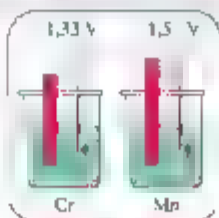
(a) Encontramos as duas meias-reações seguintes no Apêndice 2B:

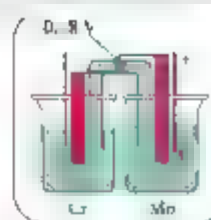
$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}51\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}33\ V$$

A meia-reação com o maior valor de $E°$ ocorre no catodo em uma reação de célula com potencial positivo.

$$E°(MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O) > E°(Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O)$$

Portanto, MnO_4^- serve de catodo em condições padrão.

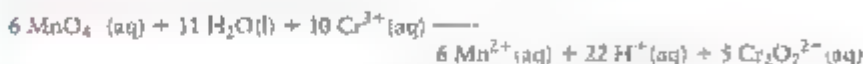
Continua →

EXEMPLO 13.7 *Continuação*

Encontre o potencial padrão a partir de $E° = E°$ (para redução) − $E°$ (para oxidação).

$$E° = 1{,}51\ \text{V} - 1{,}33\ \text{V}$$
$$= +0{,}18\ \text{V}$$

(b) Para escrever a reação de célula, combine as duas meias-reações, deixando a meia-reação do permanganato como uma redução e invertendo a meia-reação do dicromato. Para igualar o número de elétrons, multiplique a meia-reação do manganês por 6 e a do crômio por 5:

$$10\ Cr^{3+}(aq) + 35\ H_2O(l) \longrightarrow 5\ Cr_2O_7^{2-}(aq) + 70\ H^+(aq) + 30\ e^-$$
$$6\ MnO_4^-(aq) + 48\ H^+(aq) + 30\ e^- \longrightarrow 6\ Mn^{2+}(aq) + 24\ H_2O(l)$$

A soma final é a reação de célula espontânea:

$$6\ MnO_4^-(aq) + 11\ H_2O(l) + 10\ Cr^{3+}(aq) \longrightarrow 6\ Mn^{2+}(aq) + 22\ H^+(aq) + 5\ Cr_2O_7^{2-}(aq)$$

(c) Escreva o diagrama de célula com o catodo do lado direito:

$$Pt(s)|Cr_2O_7^{2-}(aq),Cr^{3+}(aq),H^+(aq)||H^+(aq),MnO_4^-(aq),Mn^{2+}(aq)|Pt(s)$$

Avalie Como esperado, o íon permanganato é o agente oxidante e o íon dicromato, o agente redutor.

Teste 13.9A Que metal é o agente redutor mais forte em água, nas condições padrão, o zinco ou o níquel? (a) Avalie o potencial padrão da célula apropriada; (b) especifique a célula usando um diagrama de célula; (c) escreva a equação iônica simplificada da reação espontânea; (d) responda à questão acima.

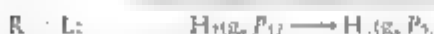
[***Resposta:*** (a) +0,53 V; (b) $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Ni^{2+}(aq)|Ni(s)$; (c) $Zn(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Ni(s)$; (d) zinco]

Teste 13.9B Que metal é o agente redutor mais forte em água, em condições-padrão, Cu ou Ag? Avalie o potencial padrão da célula apropriada, especifique a célula usando um diagrama de célula e escreva a equação iônica simplificada da reação espontânea.

O poder de oxidação e de redução de um par redox determina sua posição na série eletroquímica. Os agentes oxidantes mais fortes estão na parte superior da tabela e os agentes redutores mais fortes estão na parte inferior.

13.8 Potenciais padrão e constantes de equilíbrio

Uma das aplicações mais úteis do potencial padrão é o cálculo das constantes de equilíbrio a partir de dados eletroquímicos. Talvez seja surpresa, mas as reações não precisam ser redox. As técnicas que vamos desenvolver aqui podem ser aplicadas a qualquer tipo de reação, inclusive reações de neutralização, de precipitação ou reações redox, desde que elas possam ser expressas em termos da diferença entre duas meias-reações de redução.

$$\text{R:}\quad 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g, P_2)$$
$$\text{L:}\quad 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g, P_1)$$
$$\text{R} - \text{L:}\quad H_2(g, P_1) \longrightarrow H_2(g, P_2)$$

Vimos, na Seção 10.3, que a energia livre de Gibbs padrão de reação, $\Delta G_r°$ (lembre-se de que o "r" significa o uso da convenção molar), relaciona-se à constante de equilíbrio da reação por $\Delta G_r° = -RT \ln K$. Neste capítulo, vimos que a energia livre de Gibbs padrão de reação relaciona-se ao potencial padrão de uma célula galvânica por $\Delta G_r° = -nFE_{célula}°$, em que n é um número puro. Ao combinar as duas equações, temos

$$nFE_{\text{célula}}{}^{\circ} = RT \ln K \qquad (4)$$

Essa expressão pode ser arranjada para permitir o cálculo da constante de equilíbrio a partir do potencial padrão da célula

$$\ln K = \frac{nFE^{\circ}}{RT} \qquad (5)^{*}$$

Uma nota em boa prática A Eq. 5 foi derivada na base da convenção "molar" para escrever a energia livre de Gibbs. Isso significa que n deve ser interpretado como um número puro. Esta convenção mantém as unidades corretas: $FE_{\text{célula}}{}^{\circ}$ e RT estão em joules por mol, logo, a razão $FE_{\text{célula}}{}^{\circ}/RT$ é um número puro e, com n sendo igual a um número puro, o lado direito da equação também é um número puro (como deve ser, pois se trata de um logaritmo).

Como a magnitude de K aumenta exponencialmente com $E_{\text{célula}}{}^{\circ}$, uma reação com $E_{\text{célula}}{}^{\circ}$ muito positivo tem $K \gg 1$. Uma reação com $E_{\text{célula}}{}^{\circ}$ muito negativo tem $K \ll 1$.

Ponto para pensar: Qual é o valor de K para uma reação em que $E_{\text{célula}}{}^{\circ} = 0$?

Como podemos calcular $E_{\text{célula}}{}^{\circ}$ a partir dos potenciais padrão, podemos também calcular a constante de equilíbrio de qualquer reação que possa ser expressa em termos de duas meias-reações. A reação não tem de ser espontânea. A Caixa de Ferramentas 13.3 resume as etapas envolvidas, e o Exemplo 13.8 mostra o uso das etapas.

CAIXA DE FERRAMENTAS 13.3 Como calcular o pH de uma solução de um ácido fraco

BASE CONCEITUAL

O logaritmo da constante de equilíbrio de uma reação é proporcional ao potencial padrão da célula correspondente. Pode-se esperar que uma reação de célula, cujo potencial é muito positivo, tenha tendência muito forte de acontecer e, portanto, a levar a uma proporção grande de produtos em equilíbrio. Assim, espera-se $K > 1$ quando $E_{\text{célula}}{}^{\circ} > 0$ (e frequentemente $K \gg 1$). O oposto é verdadeiro para uma reação de célula cujo potencial padrão é negativo.

PROCEDIMENTO

O procedimento de cálculo de uma constante de equilíbrio está descrito a seguir.

Etapa 1 Escreva a equação balanceada da reação de interesse. Encontre, no Apêndice 2B, as duas meias-reações que ao serem combinadas dão aquela equação. Inverta uma das meias-reações e some.

Etapa 2 Identifique o valor numérico (sem unidades) de n pela mudança do número de oxidação ou pelo exame das meias-reações (após multiplicação pelos fatores apropriados) e encontre o número de elétrons transferidos na equação balanceada.

Etapa 3 Para obter $E_{\text{célula}}{}^{\circ}$, subtraia o potencial padrão da meia-reação que foi invertida (oxidação) do potencial padrão da meia-reação que foi considerada como de redução: $E^{\circ} = E^{\circ}$ (para redução) $- E^{\circ}$ (para oxidação). Ou então, escreva o diagrama de célula da reação, e, neste caso, $E_{\text{célula}}{}^{\circ} = E_{D}{}^{\circ} - E_{E}{}^{\circ}$.

Etapa 4 Use a relação $\ln K = nFE_{\text{célula}}{}^{\circ}/RT$ para calcular o valor de K.

Em 25,00°C (298,15 K), $RT/F = 0{,}025\ 693$ V; logo, nessa temperatura,

$$\ln K = \frac{nE_{\text{célula}}{}^{\circ}}{0{,}025\ 693\ \text{V}}$$

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 13.8.

EXEMPLO 13.8

Cálculo da constante de equilíbrio de uma reação

Calcule a constante de equilíbrio da reação $AgCl(s) \rightarrow Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$, em 25°C. A constante de equilíbrio dessa reação é o produto de solubilidade, $K_{ps} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$, do cloreto de prata (Seção 12.8).

Antecipe Como o cloreto de prata é praticamente insolúvel, espera-se que o produto de solubilidade seja muito pequeno (e, portanto, que $E_{\text{célula}}{}^{\circ}$ seja negativo).

PLANEJE Siga o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 13.3.

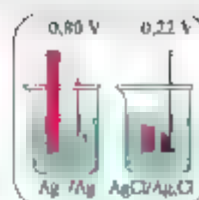
Continua →

EXEMPLO 13.8 *Continuação*

RESOLVA

Etapa 1 Encontre as duas meias-reações necessárias para a reação de célula acima.

R: $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ $\quad E° = +0,22$ V

L: $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$ $\quad E° = +0,80$ V

Inverta a segunda meia-reação.

$Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$

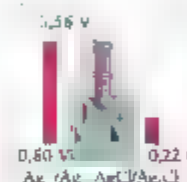
Adicione essa equação à meia-reação de redução e cancele as espécies que aparecem nos dois lados da equação.

$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

Etapa 2 Examine as meias-reações e anote o coeficiente estequiométrico para o número de elétrons transferidos.

$n = 1$

Etapa 3 Encontre $E_{célula}°$ a partir de $E_{célula}° = E°$ (para a redução) $- E°$ (para a oxidação).

$$E_{célula}° = 0,22 \text{ V} - 0,80 \text{ V}$$
$$= -0,58 \text{ V}$$

Encontre K_{ps} a partir de $\ln K = nFE_{célula}°/RT = nE_{célula}°/(RT/F)$, sendo K identificado com K_{ps} e $RT/F = 0,025\,693$ V em 298 K:

$$\log K_{ps} = \frac{1 \times (-0,58 \text{ V})}{0,025\,693 \text{ V}} = \frac{-0,58}{0,025\,693}$$

Tome o antilogaritmo (e^x) de K_{ps}

$$K_{ps} = e^{-0,58/0,025\,693} = 1,6 \times 10^{-10}$$

Avalie O valor de K_{ps} é muito pequeno, como esperado, e é igual ao da Tabela 12.4. Muitos dos produtos de solubilidade listados em tabelas foram determinados a partir de medidas de potencial e de cálculos como este apresentado aqui.

Teste 13.10A Use o Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do cloreto de mercúrio(I), Hg_2Cl_2.

[*Resposta:* $2,6 \times 10^{-18}$]

Teste 13.10B Use as tabelas do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do hidróxido de cádmio, $Cd(OH)_2$.

A constante de equilíbrio de uma reação pode ser calculada a partir dos potenciais padrão pela combinação de equações das meias-reações para dar a reação de célula de interesse e determinação do potencial padrão de célula correspondente.

13.9 Equação de Nernst

À medida que uma reação prossegue em direção ao equilíbrio, as concentrações dos reagentes e produtos se alteram e ΔG se aproxima de zero. Portanto, quando os reagentes são consumidos em uma célula eletroquímica de trabalho, o potencial de célula também decresce até chegar a zero. Uma bateria descarregada é uma bateria em que a reação da célula atingiu o equilíbrio. No equilíbrio, uma célula gera diferença de potencial zero entre

os eletrodos e a reação não pode mais executar trabalho. Para entendermos quantitativamente esse comportamento, é preciso saber como o potencial de célula varia conforme a concentração das espécies na célula.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para descobrir como o potencial de célula depende da concentração, temos de lembrar que o potencial é proporcional à energia livre de Gibbs de reação (Eq. 2). Já sabemos como ΔG_r varia conforme a composição:

$$\Delta G_r = \Delta G_r{}^{\circ} + RT \ln Q$$

em que Q é o quociente de reação da célula (Eq. 7 da Seção 10.3). Como $\Delta G_r = -nFE_{célula}$ e $\Delta G_r{}^{\circ} = -nFE_{célula}{}^{\circ}$, conclui-se que

$$-nFE_{célula} = -nFE_{célula}{}^{\circ} + RT \ln Q$$

Agora, dividimos todos os termos por $-nF$ para obter uma expressão para $E_{célula}$ em termos de Q, dada abaixo.

A equação da dependência do potencial de célula conforme a concentração, que acabamos de derivar,

$$E_{célula} = E_{célula}{}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (6a)^*$$

(em que n é um número puro) é chamada de **equação de Nernst**, em homenagem ao eletroquímico alemão Walther Nernst, que a obteve pela primeira vez. Em 298,15 K, RT/F = 0,025693 V, logo, nessa temperatura a equação de Nernst toma a forma

$$E_{célula} = E_{célula}{}^{\circ} - \frac{0{,}025\,693\ \text{V}}{n} \ln Q \qquad (6b)^*$$

É conveniente, às vezes, usar essa equação com logaritmos comuns. Para isso, usamos a relação $\ln x = \ln 10 \times \log x = 2{,}303 \log x$. Em 298,15 K,

$$E_{célula} = E_{célula}{}^{\circ} - \frac{RT \ln 10}{nF} \log Q = E_{célula}{}^{\circ} - \frac{0{,}059\,17\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (6c)^*$$

A equação de Nernst é muito utilizada para estimar os potenciais das células em condições diferentes do padrão. Ela é também usada em biologia para estimar a diferença de potencial entre membranas de células biológicas, como as dos neurônios.

EXEMPLO 13.9

Uso da equação de Nernst para predizer um potencial de célula

Calcule o potencial de célula, em 25°C, de uma célula de Daniell na qual a concentração de íons Zn^{2+} é 0,10 mol·L^{-1} e a de íons Cu^{2+} é 0,0010 mol·L^{-1}.

PLANEJE Escreva primeiro a equação balanceada da reação da célula e a expressão correspondente de Q e anote o valor de n. Determine, então, $E_{célula}{}^{\circ}$ a partir dos potenciais padrão da Tabela 13.1 ou do Apêndice 2B. Determine o valor de Q nas condições dadas. Calcule o potencial de célula substituindo os valores na equação de Nernst, Eq. 6b.

RESOLVA A célula de Daniell e as reações de célula correspondentes são

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s) \qquad Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

O quociente de reação é

$$Q = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0{,}10}{0{,}0010}$$

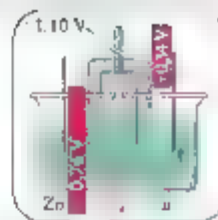
Anote o valor de n na equação balanceada.

$$n = 2$$

Continua →

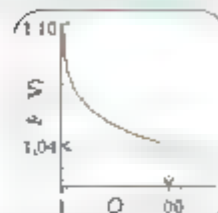
EXEMPLO 13.9 Continuação

Determine o valor de $E_{célula}° = E_D° - E_E°$.

$$E_{célula}° = 0{,}34 - (-0{,}76)\text{ V} = +1{,}10\text{ V}$$

Encontre E a partir de $E_{célula} = E_{célula}° - (RT/nF)\ln Q$.

$$E_{célula} = 1{,}10\text{ V} - \frac{0{,}025\,693\text{ V}}{2}\ln\frac{0{,}10}{0{,}0010}$$

$$= 1{,}10\text{ V} - 0{,}059\text{ V}$$

$$= +1{,}04\text{ V}$$

Teste 13.11A Calcule o potencial de célula de $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1{,}50\text{ mol·L}^{-1})||Fe^{2+}(aq, 0{,}10\text{ mol·L}^{-1})|Fe(s)$.

[*Resposta:* + 0,29 V]

Teste 13.11B Calcule o potencial da célula $Ag(s)|Ag^+(aq, 0{,}0010\text{ mol·L}^{-1})||Ag^+(aq, 0{,}010\text{ mol·L}^{-1})|Ag(s)$.

Outra aplicação importante da equação de Nernst é a medida da concentração. Em uma **célula de concentração**, os dois eletrodos são idênticos, a não ser pela concentração, que é diferente. Em células como estas, não há tendência à mudança quando as duas concentrações são iguais (como acontece quando elas estão no estado padrão), logo $E_{célula}° = 0$. Portanto, em 25°C, o potencial que corresponde à reação de célula é relacionado a Q por $E_{célula} = -(0{,}025693\text{ V}/n)\ln Q$. Por exemplo, uma célula de concentração com dois eletrodos Ag^+/Ag é

$$Ag(s)|Ag^+(aq, E)||Ag^+(aq, D)|Ag(s) \qquad Ag^+(aq, D) \longrightarrow Ag^+(aq, E)$$

A reação da célula tem $n = 1$ e $Q = [Ag^+]_E/[Ag^+]_D$. Se a concentração de Ag^+ no eletrodo à direita for 1 mol·L^{-1}, a equação de Nernst será

$$E_{célula} = -(0{,}025\,693\text{ V})\ln[Ag^+]_E$$

Portanto, ao medir $E_{célula}$, podemos inferir a concentração de Ag^+ no compartimento do eletrodo da esquerda. Se a concentração de íons Ag^+ no eletrodo à esquerda for menor do que no eletrodo à direita, então $E_{célula} > 0$, para a célula como foi escrita, e o eletrodo à direita será o catodo.

EXEMPLO 13.10

Uso da equação de Nernst para determinar uma concentração

Cada compartimento de eletrodo de uma célula galvânica contém um eletrodo de prata e 10,0 mL de uma solução 0,10 M de $AgNO_3(aq)$. Os compartimentos estão ligados por uma ponte salina. Você, agora, adiciona 10 mL de uma solução 0,10 M de NaCl(aq) ao compartimento à esquerda. Quase toda a prata precipita como cloreto de prata mas um pouco permanece em solução formando uma solução saturada de AgCl. O potencial de célula medido foi $E_{célula} = +0{,}42$ V. Qual é a concentração de Ag^+ na solução saturada?

Antecipe Como o cloreto de prata é muito pouco solúvel, devemos esperar uma concentração muito baixa.

PLANEJE Trata-se de uma célula de concentração em que a concentração de Ag^+ em um dos compartimentos é dada pela solubilidade do AgCl. Use a equação de Nernst, Eq. 6, para encontrar a concentração de Ag^+ no compartimento em que ocorreu precipitação. O potencial de célula padrão é 0 (no estado padrão os eletrodos são idênticos). Em 25,00°C, $RT/F = 0{,}025693$ V.

RESOLVA A célula e a reação de célula correspondente são

$$Ag(s)|Ag^+(aq, E)||Ag^+(aq, D)|Ag(s) \qquad Ag^+(aq, D) \longrightarrow Ag^+(aq, E)$$

Estabeleça o quociente de reação, Q.

$$Q = \frac{[Ag^+]_E}{[Ag^+]_D} = \frac{[Ag^+]_E}{0,10}$$

Anote o valor de n a partir da equação balanceada.

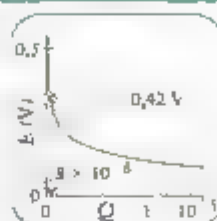
$$n = 1$$

De $E_{célula} = E_{célula}° - (RT/nF) \ln Q$ rearranjado a $\ln Q = -E_{célula}/(RT/nF)$,

$$\ln Q = -\frac{0,42 \text{ V}}{0,025\,693 \text{ V}} = -16,34$$

De $Q = e^{\ln Q}$

$$Q = e^{-16,34}$$

De $[Ag^+]_E = Q[Ag^+]_D$

$$[Ag^+]_E = e^{-16,34} \times 0,10 = 8,0 \times 10^{-9}$$

Avalie A concentração de íons Ag^+ na solução saturada é 8,0 nmol·L^{-1}, como esperado, um valor muito baixo.

Teste 13.12A Calcule a concentração molar de Y^{3+} em uma solução saturada de YF_3 usando uma célula construída com dois eletrodos de ítrio. O eletrólito em um dos compartimentos é uma solução 1,0 M de $Y(NO_3)_3(aq)$. No outro compartimento você colocou uma solução saturada de YF_3. O potencial de célula medido foi +0,34 V, em 298 K.

[*Resposta:* $5,7 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}]

Teste 13.12B Calcule o potencial de uma célula construída com dois eletrodos de prata. O eletrólito em um dos compartimentos é uma solução 1,0 M de $AgNO_3(aq)$. No outro compartimento você adicionou NaOH a uma solução de $AgNO_3$ até pH = 12,5 em 298 K.

A variação do potencial de célula com a composição é expressa pela equação de Nernst, Eq. 6.

13.10 Eletrodos seletivos para íons

Uma aplicação importante da equação de Nernst é a medida do pH (e, a partir do pH, a medida das constantes de acidez). O pH de uma solução pode ser medido eletroquimicamente com um aparelho chamado de medidor de pH. A técnica utiliza uma célula com um eletrodo sensível à concentração de H_3O^+. O outro eletrodo serve de referência. Um eletrodo sensível à concentração de um íon em particular é chamado de **eletrodo seletivo para íons**.

Uma combinação que pode ser utilizada para medir o pH é o eletrodo de hidrogênio ligado por uma ponte salina a um *eletrodo de calomelano*. A meia-reação de redução do eletrodo de calomelano é

Calomelano é o nome comum dado ao cloreto de mercúrio(I), Hg_2Cl_2. Observe que o composto contém o cátion diatômico Hg_2^{2+}.

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E° = +0,27$$

A reação total da célula é

$$Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad Q = \frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}}$$

Quando a pressão do gás hidrogênio é 1 bar, podemos escrever o quociente da reação como $Q = [H^+]^2[Cl^-]^2$. Para encontrar a concentração de íons hidrogênio, escrevemos a equação de Nernst:

$$E_{célula} = E_{célula}° - \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2[Cl^-]^2$$

FIGURA 13.11 Usa-se um eletrodo de vidro em uma manga plástica (à esquerda) para medir o pH. Ele é usado em medidores de pH como este juntamente com um eletrodo de calomelano (à direita).

Aplicando ln (*ab*) = ln *a* + ln *b*,

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^{\circ} - \frac{RT}{2F}\ln([Cl^-]^2) - \frac{RT}{2F}\ln([H^+]^2)$$

e usando ln a^2 = 2 ln *a* para obter

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^{\circ} - (RT/F)\ln[Cl^-] - (RT/F)\ln[H^+]$$

A concentração de Cl^- de um eletrodo de calomelano é fixada no momento da fabricação, pela saturação da solução com KCl, de forma a tornar $[Cl^-]$ constante. Podemos, portanto, combinar os primeiros dois termos da direita em uma única constante, $E_{\text{célula}}' = E_{\text{célula}}^{\circ} - (RT/F)\ln[Cl^-]$:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}' - (RT/F)\ln[H^+]$$

Então, como ln *x* = ln 10 × log *x*, e (*RT*/*F*) ln 10 = (0,026 93 V) × 2,303 = 0,0592 V em 25°C,

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}' - (RT/F)\ln 10 \times \log[H^+]$$
$$= E_{\text{célula}}' + (0{,}0592\text{ V}) \times \text{pH}$$

Portanto, ao medir o potencial de célula, $E_{\text{célula}}$, podemos determinar o pH. O valor de $E_{\text{célula}}'$ é estabelecido pela calibração da célula, isto é, pela medida de *E* em uma solução de pH conhecido.

O **eletrodo de vidro**, um bulbo de vidro fino contendo um eletrólito, é muito mais fácil de usar do que o eletrodo de hidrogênio. Seu potencial varia linearmente conforme o pH da solução que está na parte externa do bulbo de vidro (Fig. 13.11). Frequentemente, existe um eletrodo de calomelano embutido na sonda que estabelece o contato com a solução de teste através de uma ponte salina em miniatura. Um medidor de pH, portanto, geralmente contém uma sonda, que forma uma célula eletroquímica completa ao ser mergulhada em uma solução. O medidor é calibrado com uma solução tampão de pH conhecido e o potencial medido é automaticamente transformado no pH da solução, que pode ser, então, lido em um visor.

Os eletrodos disponíveis no comércio, usados nos *medidores de pX*, são sensíveis a outros íons, como Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, CN^- e S^{2-}. Eles são usados para monitorar processos industriais e no controle da poluição.

O pH ou as concentrações de íons podem ser medidos com o auxílio de um eletrodo que responde seletivamente somente a um tipo de íon.

CÉLULAS ELETROLÍTICAS

As reações redox que têm energia livre de Gibbs de reação positiva não são espontâneas, mas a corrente elétrica pode ser usada para fazê-las ocorrer. Por exemplo, não existem reações químicas espontâneas comuns em que o flúor seja um produto, logo, o elemento não pode ser isolado por reações químicas comuns. Ele não foi isolado até 1886, quando o químico francês Henri Moissan encontrou um procedimento para formar o flúor ao passar uma corrente elétrica por uma mistura anidra fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio. Ainda hoje, o flúor é preparado comercialmente por esse processo.

Nas próximas duas seções, estudaremos a **eletrólise**, o processo usado para forçar uma reação na direção não espontânea com o auxílio de uma corrente elétrica. Primeiramente, veremos como construir as células eletroquímicas de eletrólise e como predizer o potencial necessário para forçar a eletrólise. Depois, examinaremos os produtos da eletrólise e veremos como predizer a quantidade de produtos que devemos esperar para um determinado fluxo de corrente elétrica.

13.11 Eletrólise

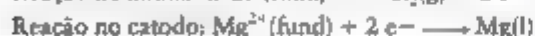
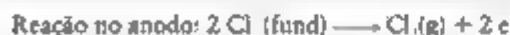
A **célula eletrolítica** é a célula eletroquímica na qual ocorre a eletrólise. O arranjo dos componentes das células eletrolíticas é diferente do arranjo da célula galvânica. Em geral, os dois eletrodos ficam no mesmo compartimento, só existe um tipo de eletrólito e as concentrações e pressões estão longe das condições padrão. Como em todas as células eletroquí-

micas, a corrente passa pelo eletrólito, carregada pelos íons presentes. Por exemplo, quando o metal cobre é refinado eletroliticamente, o anodo é cobre impuro, o catodo é cobre puro e o eletrólito é $CuSO_4$. Quando íons Cu^{2+} migram para o catodo, eles são reduzidos e se depositam na forma de átomos de cobre. Outros íons Cu^{2+} são produzidos por oxidação do metal cobre no anodo.

A Figura 13.12 mostra o esquema de uma célula eletrolítica usada comercialmente na produção do metal magnésio a partir do cloreto de magnésio fundido (o *processo Dow*). Como em uma célula galvânica, a oxidação ocorre no anodo e a redução ocorre no catodo. Os elétrons passam do anodo para o catodo por um fio externo: os cátions movem-se através do eletrólito na direção do catodo e, os ânions, na direção do anodo. Mas, em vez da corrente espontânea da célula galvânica, é necessário fornecer corrente de uma fonte elétrica externa. A fonte pode ser uma célula galvânica, que fornece corrente para empurrar os elétrons por um fio em uma direção predeterminada. O resultado é forçar a oxidação em um eletrodo e a redução no outro. Por exemplo, as seguintes meias-reações ocorrem no proceso Dow:

O anodo (o sítio de oxidação) de uma célula eletrolítica é marcado com +. O catodo (o sítio de redução) é marcado com –, o oposto de uma célula galvânica. O sinal + significa que o eletrodo está empurrando elétrons para longe da espécie que está sendo oxidada.

Reação no anodo: $2\,Cl^-(fund) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

Reação no catodo: $Mg^{2+}(fund) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(l)$

em que "fund" representa o sal fundido. Uma bateria recarregável funciona como célula galvânica quando está realizando trabalho e como célula eletrolítica quando está sendo recarregada.

Para forçar uma reação em um sentido não espontâneo, a fonte externa deve gerar uma diferença de potencial maior do que a diferença de potencial que seria produzida pela reação inversa. Por exemplo, como

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E_{célula} = +1{,}23\text{ V em pH} = 7\text{, espontânea}$$

para obter a reação não espontânea

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad E_{célula} = -1{,}23\text{ V em pH} = 7\text{, não espontânea}$$

em condições padrão (exceto pela concentração de H_3O^+) devemos usar pelo menos 1,23 V da fonte externa para superar o "poder de empurrar" natural da reação, na direção oposta. Na prática, a diferença de potencial aplicada tem de ser significativamente superior à do potencial de célula, para inverter a reação espontânea e obter uma velocidade significativa de formação de produto. A diferença de potencial adicional, que varia de acordo com o tipo de eletrodo, é chamada de **sobrepotencial**. No caso dos eletrodos de platina, o sobrepotencial necessário para a produção de água a partir de hidrogênio e oxigênio é cerca de 0,6 V. Logo, é preciso empregar cerca de 1,8 V (0,6 V + 1,23 V) na eletrólise da água se os eletrodos usados forem de platina. Muitas pesquisas contemporâneas em células eletroquímicas buscam reduzir o sobrepotencial e, assim, aumentar a eficiência dos processos eletrolíticos.

Oxidação: $2Cl^-(fund) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

Redução: $Mg^{2+}(fund) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$

FIGURA 13.12 Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada no processo Dow para a obtenção do magnésio. O eletrólito é cloreto de magnésio fundido. Quando a corrente gerada por uma fonte externa passa pela célula, os íons cloreto se oxidam a gás cloro no anodo e os íons magnésio se reduzem ao metal magnésio no catodo.

Ao conduzir uma eletrólise em solução, temos de saber se outras espécies presentes podem ser oxidadas ou reduzidas pela corrente elétrica. Suponha, por exemplo, que queremos usar a eletrólise da água para produzir hidrogênio e oxigênio. Porém, a água pura não transmite corrente porque sua concentração de íons (H_3O^+ e OH^-) é muito baixa. Portanto, é necessário adicionar solutos iônicos cujos íons sejam menos facilmente oxidados ou reduzidos do que a água:

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\text{ V em pH} = 7$$

Para inverter essa meia-reação e provocar a oxidação da água, precisamos de uma diferença de potencial aplicada igual a pelo menos 0,82 V. Suponha que o sal adicionado foi cloreto de sódio. Será que os íons Cl^- presentes em concentração igual a 1 mol·L⁻¹ na água serão oxidados, e não a água? A Tabela 13.1 mostra que o potencial padrão de redução de cloro é +1,36 V:

$$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) \qquad E° = +1{,}36\text{ V}$$

Para inverter essa reação e oxidar os íons cloreto, teríamos de fornecer pelo menos 1,36 V. Como somente 0,82 V são necessários para forçar a oxidação da água e 1,36 V, para forçar a oxidação de Cl^-, o oxigênio deveria ser o produto no catodo. Entretanto, o sobrepotencial de produção de oxigênio pode ser muito alto e, na prática, também ocorre produção de cloro.

Queremos que a reação $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g)$ ocorra no catodo. Em pH = 7, o potencial necessário para a redução dos íons hidrogênio é 0,41 V. O hidrogênio, e não o metal sódio, será produzido no catodo, porque o potencial necessário para reduzir os íons sódio é significantemente superior (+2,71 V). O sal mais comumente usado para a eletrólise da água é o sulfato de sódio, porque nenhum dos íons reage durante a eletrólise e o sal é muito barato.

EXEMPLO 13.11

Predição da espécie produzida em um eletrodo

Suponha que uma solução de I^-, 1 mol·L⁻¹ em água, em pH = 7, sofra eletrólise. Qual será a espécie produzida no anodo, O_2 ou I_2?

PLANEJE Decida que oxidação exige o menor potencial. Se o sobrepotencial for semelhante, este será o par preferencialmente oxidado.

RESOLVA Pela Tabela 13.1,

$$I_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-(aq) \qquad E° = +0,54\ V$$

logo, sabemos que pelo menos 0,54 V devem ser aplicados para oxidar I^-. Vimos que cerca de 0,82 V devem ser usados para oxidar a água:

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E = +0,82\ V \text{ em pH} = 7$$

Portanto, se os sobrepotenciais forem semelhantes, espera-se que os íons I^- sejam oxidados, de preferência à água.

Teste 13.13A Prediga os produtos resultantes da eletrólise de uma solução 1 M de $AgNO_3(aq)$.

[*Resposta:* catodo, Ag; anodo, O_2]

Teste 13.13B Prediga os produtos resultantes da eletrólise de uma solução 1 M de NaBr(aq).

O potencial fornecido a uma célula eletrolítica deve ser no mínimo igual ao potencial da reação a ser invertida. Se existe na solução mais de uma espécie que pode ser reduzida, as espécies com os maiores potenciais de redução são, preferencialmente, reduzidas. O mesmo princípio é aplicado à oxidação.

13.12 Produtos da eletrólise

Vimos na Seção L como calcular a quantidade máxima de produto que pode ser obtida de uma dada quantidade de reagente. Veremos, agora, como calcular a quantidade de produto formada por uma determinada quantidade de eletricidade (1). O cálculo baseia-se nas observações feitas por Michael Faraday (Fig. 13.13) e resumidas – em linguagem mais moderna do que a que ele usou – como:

> **Lei de Faraday da eletrólise:** A quantidade do produto formado ou do reagente consumido por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos.

Para encontrar a quantidade (em mols) de produto formado por uma corrente elétrica em um determinado tempo, temos de levar em conta a quantidade de produto que pode ser formada por uma dada quantidade de elétrons. O cobre, por exemplo, é refinado eletroliticamente usando-se uma forma do metal impuro, conhecida como cobre vesiculado, como o anodo de uma célula eletrolítica (Fig. 13.14). A corrente fornecida força a oxidação do cobre vesiculado a íons cobre(II), Cu^{2+}, que são reduzidos no catodo ao metal puro na reação $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s)$. Para calcular a quantidade de Cu produzida por 4,0 mols de e^-, escrevemos a razão molar dessa meia-reação, 2 mols de e^- = 1 mol de Cu e, então, convertemos a quantidade de elétrons em quantidade de átomos de Cu:

$$\text{Quantidade de Cu (mols)} = (4,0 \text{ mols de } e^-) \times \frac{1 \text{ mol de Cu}}{2,0 \text{ mols de } e^-}$$

$$= 2,0 \text{ mols de Cu}$$

FIGURA 13.13 Michael Faraday (1791 – 1867).

FIGURA 13.14 Representação esquemática do processo eletrolítico de refino do cobre. O anodo é cobre impuro. Os íons Cu^{2+} produzidos por oxidação no anodo migram para o catodo, onde são reduzidos ao metal cobre puro. Um arranjo semelhante é usado para folhear objetos.

Teste 13.14A Que quantidade (em mols) de Al(s) pode ser produzida a partir de Al_2O_3 se 5,0 mols de e^- forem fornecidos?

[*Resposta:* 1,7 mols de Al]

Teste 13.14B Que quantidade (em mols) de Cr(s) pode ser produzida a partir de CrO_3 se 12,0 mols de e^- forem fornecidos?

A quantidade de eletricidade, Q, que passa pela célula eletrolítica é medida em coulombs. Ela é determinada pela medida da corrente, I, e do tempo, t, em que a corrente flui, e é calculada por

$$\text{Carga fornecida (C)} = \text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)} \quad \text{ou} \quad Q = It \tag{7}$$

Por exemplo, como 1 A·s = 1 C, se 2,00 A passam durante 125 s, a carga fornecida à célula é

$$Q = (2{,}00\ \text{A}) \times (125\ \text{s}) = 250.\ \text{A·s} = 250.\ \text{C}$$

Para determinar a quantidade de elétrons fornecida por uma determinada carga, usamos a constante de Faraday, F, a quantidade de carga por mol de elétrons, como fator de conversão (Seção 13.4). Como a carga fornecida é $Q = nF$, em que n é o número de mols de elétrons, segue-se que

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{It}{F} \tag{8}*$$

Nesse contexto, Q é a carga fornecida: não confunda com o quociente de reação Q!

Assim, a medida da corrente e do tempo de aplicação permite determinar a quantidade de elétrons fornecidos. A combinação da quantidade de elétrons fornecidos com a razão molar decorrente da estequiometria da reação do eletrodo, permite a dedução da quantidade do produto obtido (veja 1).

CAIXA DE FERRAMENTAS 13.4 Como predizer o resultado da eletrólise

BASE CONCEITUAL

O número necessário de elétrons para reduzir uma espécie está relacionado aos coeficientes estequiométricos da meia-reação de redução. O mesmo é verdadeiro para a oxidação. Portanto, podemos estabelecer uma relação estequiométrica entre as espécies reduzidas ou oxidadas e a quantidade de elétrons fornecida. A quantidade de elétrons necessária é determinada pela corrente e o tempo de fluxo da corrente.

PROCEDIMENTO

Para determinar a quantidade de produto que pode ser obtido:

Etapa 1 Identifique a relação estequiométrica entre os elétrons e as espécies de interesse, escolhendo a meia-reação pertinente.

Etapa 2 Calcule a quantidade (em mols) de elétrons fornecida, a partir da Eq. 8, $n = It/F$. Use a relação estequiométrica da etapa 1 para converter n na quantidade de substância. Se necessário, use a massa molar para converter em massa (ou o volume molar, para converter em volume).

Esse procedimento está ilustrado no Exemplo 13.12.

Para determinar o tempo necessário para a produção de uma dada quantidade de produto:

Etapa 1 Identifique a relação estequiométrica entre os elétrons e as espécies de interesse, escolhendo a meia-reação pertinente.

Etapa 2 Se necessário, use a massa molar para converter massa em quantidade (em mols). Use a relação estequiométrica da etapa 1 para converter a quantidade de substância na quantidade de elétrons que passaram, n (em mols).

Etapa 3 Substitua n, a corrente e a constante de Faraday na Eq. 8 rearranjada a $t = Fn/I$ e resolva para o tempo.

Esse procedimento está ilustrado no Exemplo 13.13.

EXEMPLO 13.12 Cálculo da quantidade de produto produzido na eletrólise

O alumínio é produzido pela eletrólise de seu óxido dissolvido em criolita fundida (Na_3AlF_6). Encontre a massa de alumínio que pode ser produzida em 1,00 dia (d) em uma célula eletrolítica que opera continuamente com $1{,}00 \times 10^5$ A. A criolita não reage.

Antecipe Neste processo industrial, com uma corrente muito forte agindo por um longo tempo, deveríamos esperar a formação de muitos quilos de alumínio.

PLANEJE Use o primeiro procedimento da Caixa de Ferramentas 13.4.

Continua →

EXEMPLO 13.12 *Continuação*

RESOLVA

Etapa 1 Escreva a meia-reação da redução de Al_2O_3 fundido ao metal alumínio e estabeleça a razão molar entre Al e e^-.

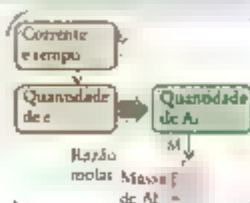
$$Al^{3+}(\text{fund}) + 3\,e^- \longrightarrow Al(l) \qquad 3\text{ mol } e^- \simeq 1\text{ mol Al}$$

Etapa 2 De $m = nM$ e $n = It/F$, usando $M(Al) = 26{,}98\ \text{g·mol}^{-1}$, 3600 s = 1 h, 24 h = 1 d, e lembrando a relação estequiométrica entre Al e os elétrons:

$$m(Al) = n(e^-) \times \frac{1\text{ mol Al}}{3\text{ mol } e^-} \times \frac{26{,}98\text{ g Al}}{1\text{ mol Al}}$$

$$= \frac{(1{,}00 \times 10^5\ \text{C·s}^{-1}) \times (24{,}0 \times 3600\ \text{s})}{9{,}65 \times 10^4\ \text{C·(mol } e^-)^{-1}} \times \frac{1\text{ mol Al}}{3\text{ mol } e^-} \times \frac{26{,}98\text{ g Al}}{1\text{ mol Al}}$$

$$= 8{,}05 \times 10^5\text{ g Al}$$

Corrente e tempo → Quantidade de e^- → (Razão molar) → Quantidade de Al → (M) → Massa de Al

Avalie Como esperado, uma grande quantidade de alumínio (805 kg) foi produzida. O fato de a produção de 1 mol de Al exigir 3 mols de e^- explica o altíssimo consumo de eletricidade, característico das fábricas de alumínio.

Teste 13.15A Determine a massa (em gramas) de metal magnésio que pode ser obtida a partir de cloreto de magnésio fundido, usando uma corrente de 7,30 A por 2,11 h. Que volume de gás cloro, em 25°C e 1 atm, será produzido no anodo?

[***Resposta:*** 6,98 g; 7,03 L]

Teste 13.15B Que massa de metal crômio pode ser obtida a partir de uma solução 1 M de CrO_3 em ácido sulfúrico diluído, usando-se uma corrente de 6,20 A por 6,00 h?

EXEMPLO 13.13

Cálculo do tempo necessário para produzir uma determinada massa de produto

Quantas horas são necessárias para depositar 25,00 g de metal cobre a partir de uma solução 1,00 M de $CuSO_4(aq)$ usando uma corrente de 3,0 A?

PLANEJE Use o segundo procedimento da Caixa de Ferramentas 13.4.

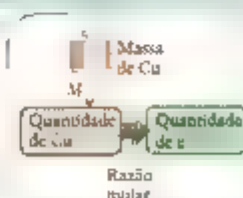
RESOLVA

Etapa 1 Encontre a relação estequiométrica entre os elétrons e a espécie de interesse, a partir da meia-reação da eletrólise.

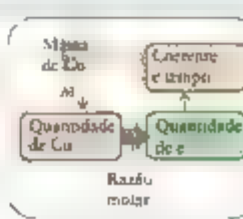
$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad 2\text{ mol } e^- \simeq 1\text{ mol Cu}$$

Etapa 2 Para encontrar a quantidade de elétrons $n(e^-)$ necessária para a eletrólise converta gramas de Cu em mols de Cu, e mols de Cu em mols de e^-:

$$n(e^-) = (25{,}00\text{ g Cu}) \times \frac{1\text{ mol Cu}}{63{,}54\text{ g Cu}} \times \frac{2\text{ mol } e^-}{1\text{ mol Cu}}$$

$$= \frac{25{,}00 \times 2}{63{,}54}\text{ mol } e^-$$

Etapa 3 Use $t = FnI$ e converta segundos em horas.

$$t = \frac{9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·(mol } e^-)^{-1}}{3{,}00\ \text{C·s}^{-1}} \times \frac{25{,}00 \times 2}{63{,}54}\text{ mol } e^- \times \frac{1\text{ h}}{3600\text{ s}}$$

$$= [illegible],0\text{ h}$$

Teste 13.16A Determine o tempo, em horas, necessário para depositar 7,00 g de metal magnésio a partir de cloreto de magnésio fundido, usando uma corrente de 7,30 A.

[***Resposta:*** 2,12 h]

Teste 13.16B Quantas horas são necessárias para depositar 12,00 g de metal crômio a partir de uma solução 1 M de CrO_3 em ácido sulfúrico diluído, usando uma corrente de 6,20 A?

A quantidade de produto em uma reação de eletrólise é calculada pela estequiometria da meia-reação, pela corrente e pelo tempo que ela flui.

IMPACTO NOS MATERIAIS

As células eletroquímicas têm papel importante na purificação e na preservação de materiais metálicos. As reações redox são muito usadas pela indústria química para extrair os metais de seus minérios. Entretanto, as reações redox também corroem os materiais que a indústria produz. O que as reações redox conseguem produzir, elas podem destruir.

13.13 Aplicações da eletrólise

Já descrevemos o refino do cobre e a extração eletrolítica do alumínio, do magnésio e do flúor. Outra aplicação importante da eletrólise é a produção do metal sódio pelo *processo de Downs*, a eletrólise do sal-gema fundido (Fig. 13.15):

Reação no catodo: $2\ Na^+(fund) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Na(l)$

Reação no anodo: $2\ Cl^-(fund) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

FIGURA 13.15 No processo de Downs, o cloreto de sódio fundido é eletrolisado com um anodo de grafita (no qual os íons Cl^- são oxidados a cloro) e um catodo de aço (no qual os íons Na^+ são reduzidos a sódio). O sódio e o cloro estão separados pelos recipientes que rodeiam os eletrodos. Cloreto de cálcio é adicionado para diminuir o ponto de fusão do cloreto de sódio até uma temperatura economicamente mais interessante.

O cloreto de sódio é abundante na forma de sal-gema, mas o sólido não conduz eletricidade, porque os íons estão presos em suas posições. O cloreto de sódio precisa ser fundido para que a eletrólise possa ocorrer. Os eletrodos da célula são feitos de um material inerte, como o carbono, e a célula é projetada para armazenar, sem contato entre si, o sódio e o cloro produzidos na eletrólise, e, também, para que não haja contato com o ar. Em uma modificação do processo de Downs, o eletrólito é uma solução de cloreto de sódio em água (veja a Seção 15.6). Os produtos desse *processo cloro-álcali* são cloro e hidróxido de sódio em água.

Ponto para pensar: No processo de Downs, adiciona-se $CaCl_2$ ao NaCl para reduzir seu ponto de fusão. Por que, então, não se forma o metal cálcio no catodo?

A eletrodeposição é a deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre um objeto (Fig. 13.16). O objeto a ser recoberto (metal ou plástico coberto por grafita) é o catodo, e o eletrólito é uma solução, em água, de um sal do metal a ser depositado. O metal é deposita-

FIGURA 13.16 O depósito de cromo, além do efeito decorativo, dá proteção eletroquímica ao aço dessa motocicleta. Grandes quantidades de eletricidade são necessárias para a cromagem, porque seis elétrons são necessários para produzir cada átomo de cromo.

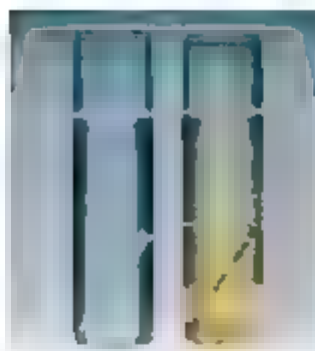



FIGURA 13.17 Pregos de ferro, guardados em água livre de oxigênio (à esquerda), não enferrujam, porque o poder de oxidação da água, por si só, é muito fraco. Na presença de oxigênio (por dissolução do ar na água, à direita), a oxidação é termodinamicamente espontânea e a ferrugem logo se forma.

FIGURA 13.18 Mecanismo de formação de ferrugem em uma gota de água. (a) A oxidação do ferro acontece em um ponto fora de contato com o oxigênio do ar. A superfície do metal age como o anodo de uma célula galvânica minúscula, com o metal que está fora da gota servindo de catodo. (b) Subsequente oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+}. (c) Prótons são removidos da água quando os íons óxido se combinam com o Fe^{3+} e se depositam como ferrugem na superfície. Esses prótons são reciclados, como se pode ver pela linha pontilhada.

do no catodo pela redução dos íons na solução de eletrólito. Esses cátions são fornecidos pelo sal adicionado ou pela oxidação do anodo, feito do metal de deposição.

A eletrólise é usada industrialmente para produzir o alumínio e o magnésio, para extrair metais de seus sais, para preparar o cloro, o flúor e o hidróxido de sódio, e para refinar o cobre. Ela é também usada na eletrodeposição.

13.14 Corrosão

A corrosão é a oxidação indesejada de um metal. Ela diminui a vida útil de produtos de aço, como pontes e automóveis, e a substituição do metal corroído custa bilhões de dólares por ano. A corrosão é um processo eletroquímico e a série eletroquímica nos dá uma indicação do porquê a corrosão ocorre e como ela pode ser impedida.

O principal responsável pela corrosão é a água. Uma meia-reação que devemos levar em conta é

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E° = -0{,}83\ V$$

Esse potencial padrão é para a concentração 1 mol·L⁻¹ de OH^-, que corresponde a pH = 14, isto é, uma solução fortemente básica. Porém, podemos usar a equação de Nernst para determinar que em pH = 7 esse par terá $E = -0{,}42$ V. Qualquer metal com potencial padrão mais negativo do que $-0{,}42$ V pode reduzir a água, em pH = 7. Em outras palavras, neste pH, qualquer metal com tais características pode ser oxidado pela água. Como $E° = -0{,}44$ V para $Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$, a tendência do ferro de ser oxidado pela água, em pH = 7, é pequena. Por essa razão, o ferro pode ser usado em encanamentos de sistemas de abastecimento de água e pode ser guardado em água livre de oxigênio sem enferrujar (Fig. 13.17).

Quando o ferro que está no meio ambiente é exposto ao ar úmido, isto é, na presença de oxigênio e água, a meia-reação

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}23\ V$$

tem de ser levada em conta. O potencial dessa meia-reação, em pH = 7 e p_{O_2} = 0,2 bar, é +0,81 V, muito acima do valor do ferro. Nessas condições, o ferro pode reduzir o oxigênio dissolvido em água em pH = 7. Em outras palavras, oxigênio e água, juntos, podem oxidar o metal ferro a íons ferro(II). Eles podem, subsequentemente, oxidar o ferro(II) a ferro(III), porque $E° = +0{,}77$ V para $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$.

Vejamos, em mais detalhes, o processo envolvido. Uma gota de água na superfície do ferro pode agir como o eletrólito da corrosão em uma pequena célula eletroquímica (Fig. 13.18). Nas bordas da gota, o oxigênio dissolvido oxida o ferro. O processo é

$$2\,Fe(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 4\,e^-$$
$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$
$$\text{Total: } 2\,Fe(s) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \text{(E)}$$

Os elétrons retirados do metal pela oxidação podem ser substituídos por elétrons de outra parte do metal condutor — em particular, pelo ferro que está coberto pela região pobre em oxigênio do centro da gota. Os átomos de ferro que estão nessa posição perdem seus elétrons para formar íons Fe^{2+} e dissolvem na água vizinha. Esse processo leva à formação de minúsculos buracos na superfície. Os íons Fe^{2+} são, depois, oxidados a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido:

$$2\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,e^-$$
$$\tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O(l)$$
$$\text{Total: } 2\,Fe^{2+}(aq) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(F)}$$

Esses íons precipitam como óxido de ferro(III) hidratado, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, a substância marrom insolúvel conhecida como *ferrugem*. A provável origem dos íons óxido é a desprotonação das moléculas de água. Eles formam imediatamente o sólido hidratado pela precipitação dos íons Fe^{3+}, segundo a reação F:

$$4\,H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,H^+(aq) + Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) \qquad \text{(G)}$$

FIGURA 13.19 As vigas de aço são galvanizadas por imersão em um banho de zinco fundido

Esta etapa fornece os íons $H^+(aq)$ necessários à reação E, logo, os íons hidrogênio funcionam como catalisadores. O processo total é a soma das reações E, F e G:

$$2\,Fe(s) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3{\cdot}H_2O(s)$$

A água conduz melhor a eletricidade na presença de íons dissolvidos e a formação da ferrugem se acelera. Essa é uma das razões pela qual a maresia das cidades costeiras e o sal grosso usado em países frios para degelar estradas é tão danoso aos metais expostos.

Como a corrosão é eletroquímica, podemos usar nosso conhecimento das reações redox para combatê-la. A forma mais simples de impedir a corrosão é pintar a superfície do metal, para protegê-la da exposição ao ar e à água. Um método mais eficaz é **galvanizar** o metal, isto é, cobri-lo com um filme compacto de zinco (Fig. 13.19). O zinco fica abaixo do ferro na série eletroquímica, assim, se um arranhão expuser o metal que está sob o zinco, este último, um redutor mais forte, libera seus elétrons para o ferro. Em consequência, o zinco, e não o ferro, se oxida. O zinco sobrevive à exposição ao ar e à água na superfície coberta porque, como o alumínio, ele é **passivado** pelo óxido protetor. Em geral, o óxido de qualquer metal que ocupa mais espaço do que o metal que ele substitui age como um **óxido protetor**, um óxido que impede que a oxidação do metal prossiga. O zinco e o crômio formam óxidos protetores de baixa densidade que protegem o ferro da oxidação.

Não é possível galvanizar grandes estruturas de metal – como navios, encanamentos ou tanques de armazenamento de gasolina subterrâneos, e pontes –, mas pode-se usar a **proteção catódica**. Por exemplo, um bloco de um metal mais fortemente redutor do que o ferro, como o zinco ou o magnésio, pode ser enterrado no solo úmido e ligado ao encanamento subterrâneo que se deseja proteger (Fig. 13.20). O bloco de magnésio se oxida preferencialmente e fornece elétrons ao ferro para a redução do oxigênio. O bloco de metal, que é chamado de **anodo de sacrifício**, protege o encanamento de ferro e é muito barato substituí-lo. Por razões semelhantes, os automóveis têm, geralmente, sistemas de aterramento negativo como parte de seus circuitos elétricos, isto é, o corpo do carro é ligado ao anodo da bateria. O decaimento do anodo na bateria é o sacrifício que preserva o veículo.

FIGURA 13.20 Na proteção catódica de um encanamento subterrâneo, ou outra construção metálica importante, o artefato é ligado a um certo número de blocos enterrados de um metal, como magnésio ou zinco. Os anodos de sacrifício (os blocos de magnésio, nesta ilustração) fornecem elétrons para o encanamento (o catodo da célula), que assim é preservado da oxidação.

Um modo comum de proteger o corpo de aço dos automóveis e caminhões é a *eletrodeposição catiônica* de coberturas. Nesse processo, um depósito inicial de material resistente à corrosão é colocado no corpo do automóvel, que serve de catodo para o processo. Por muitos anos, usou-se óxido de chumbo(IV) como proteção contra a corrosão. Entretanto, o chumbo é tóxico e preocupações ambientais estimularam a pesquisa de metais alternativos para a eletrodeposição catiônica. Eventualmente, descobriu-se que o óxido de ítrio também é resistente à corrosão e, na verdade, é duas vezes mais eficiente do que o chumbo. Ele não é tóxico e seu óxido é uma cerâmica. Assim, o óxido é insolúvel em água e não pode se espalhar pelo ambiente poluindo a água.

Teste 13.17A Qual dos seguintes procedimentos ajuda a evitar a corrosão de uma haste de ferro: (a) diminuição da concentração de oxigênio na água; (b) a pintura da haste?

[*Resposta:* Ambos]

Teste 13.17B Qual dos seguintes elementos podem agir como anodo de sacrifício para o ferro: (a) cobre; (b) zinco; ou (c) estanho?

A corrosão do ferro é acelerada pela presença de oxigênio, umidade e sal. A corrosão pode ser inibida pelo revestimento da superfície com pintura ou zinco, ou pelo uso da proteção catódica.

13.15 Células práticas

Uma importante aplicação das células galvânicas é seu uso nas fontes portáteis de energia a que chamamos de baterias. Uma bateria ideal deve ser barata, portátil e de uso seguro, e não deve agredir o ambiente. Ela deve também manter uma diferença de potencial estável ao longo do tempo (Tabela 13.2). A massa e o volume de uma bateria são parâmetros importantes. O eletrólito de uma bateria deve usar a menor quantidade de água possível, para reduzir a possibilidade de vazamento do eletrólito e para reduzir a massa. Grande parte da pesquisa em baterias trata do aumento da *energia específica*, isto é, a energia livre de reação por quilograma (geralmente expresso como quilowatt-horas por quilograma, $kW \cdot h \cdot kg^{-1}$).

$1\ kW \cdot h = (10^3\ J \cdot s^{-1}) \times (3600\ s) = 3{,}6 \times 10^6\ J = 3{,}6\ MJ$ exatamente

Uma **célula primária** é uma célula galvânica no interior da qual os reagentes são selados no momento da fabricação. Ela não pode ser recarregada. Quando ela se esgota, é descartada. Uma **célula a combustível** funciona como uma célula primária, mas os reagentes são fornecidos continuamente (Quadro 13.1).

TABELA 13.2 Reações de baterias comerciais*

Células primárias		
seca	$Zn(s)\vert ZnCl_2(aq),NH_4Cl(aq)\vert MnO(OH)(s)\vert MnO_2(s)\vert$grafita Anodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ seguida por $Zn^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$ Catodo: $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(aq)$ seguida por $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(aq)$	1,5 V
alcalina	$Zn(s)\vert ZnO(s)\vert OH^-(aq)\vert Mn(OH)_2(s)\vert MnO_2(s)\vert$grafita Anodo: $Zn(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\ e^-$ Catodo: $MnO_2(s) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + 2\ OH^-(aq)$	1,5 V
prata	$Zn(s)\vert ZnO(s)\vert KOH(aq)\vert Ag_2O(s)\vert Ag(s)\vert$aço Anodo: $Zn(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\ e^-$ Catodo: $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s) + 2\ OH^-(aq)$	1,6 V
Células secundárias		
chumbo-ácido	$Pb(s)\vert PbSO_4(s)\vert H^+(aq),HSO_4^-(aq)\vert PbO_2(s)\vert PbSO_4(s)\vert Pb(s)$ Anodo: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\ e^-$ Catodo: $PbO_2(s) + 3\ H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\ e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$	2 V
nicad	$Cd(s)\vert Cd(OH)_2(s)\vert KOH(aq)\vert Ni(OH)_2(s)\vert Ni(OH)_3(s)\vert Ni(s)$ Anodo: $Cd(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ e^-$ Catodo: $2\ Ni(OH)_3(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) + 2\ OH^-(aq)$	1,25 V
NiMH	$M(s)\vert MH(s)\vert KOH(aq)\vert NiOOH(s)\vert Ni(OH)_2(s)\vert Ni(s)$ Anodo: $MH(s)^{\dagger} + OH^-(aq) \longrightarrow M(s) + H_2O(l) + e^-$ Catodo: $NiOOH(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-$	1,2 V
sódio-enxofre	$Na(l)\vert Na^+$(eletrólito cerâmico)$\vert S^{2-}$(eletrólito cerâmico)$\vert S_8(l)$ Anodo: $2\ Na(l) \longrightarrow 2\ Na^+$(eletrólito) $+ 2\ e^-$ Catodo: $S_8(l) + 16\ e^- \longrightarrow 8\ S^{2-}$(eletrólito)	2,2 V

*A notação das células é descrita na Seção 13.5.

†O metal em uma bateria de níquel-hidreto de metal é, em geral, uma liga complexa de vários metais, como Ce, Ni, Co, V, Ti, Fe e Zr.

QUADRO 13.1 Fronteiras da química: células a combustível

As espaçonaves precisam de uma fonte de eletricidade e os astronautas precisam de água para beber e para a higiene. Como a massa de uma astronave, que é construída para decolar de planetas, deve ser a menor possível, as baterias – que normalmente fornecem energia a partir da oxidação de um metal – seriam muito pesadas. A eletricidade pode ser obtida a partir de reações de combustão que produzem calor, que, por sua vez, pode mover um gerador. Entretanto, produzir eletricidade pela queima de combustíveis é muito ineficiente, porque a energia é desperdiçada como calor.

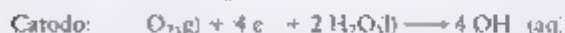
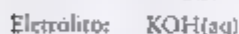
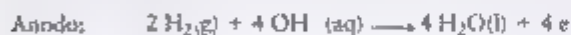
Uma resposta para o problema já existia. Francis Bacon, um cientista e engenheiro britânico, desenvolveu uma idéia proposta por Sir William Grove, em 1839. Uma célula a combustível gera eletricidade diretamente de uma reação química, como em uma bateria, mas usa reagentes que são fornecidos continuamente, como em um motor. Uma célula a combustível que opera com hidrogênio e oxigênio está instalada no ônibus espacial (veja a Figura 1.1). Uma das vantagens é que o único produto da reação da célula, a água, pode ser utilizada para o suporte da vida.

Em uma versão simplificada de célula a combustível, um combustível, como o gás hidrogênio, passa sobre um eletrodo de platina, o gás oxigênio passa por outro eletrodo semelhante e o eletrólito é uma solução de hidróxido de potássio em água. Uma membrana porosa separa os compartimentos dos dois eletrodos. Muitas variedades de células a combustível são possíveis e, em algumas, o eletrólito é uma membrana sólida de polímero ou uma cerâmica (veja a Seção 6.11). Três das mais promissoras células a combustível são a célula a combustível alcalina, a célula a combustível de ácido fosfórico e a célula a combustível de metanol.

A *célula de hidrogênio-oxigênio* usada no ônibus espacial é chamada de *célula a combustível alcalina*, porque seu eletrólito é alcalino:

Anodo: $2\,H_2(g) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow 4\,H_2O(l) + 4\,e^-$

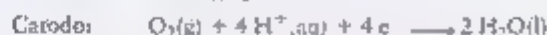
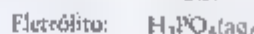
Eletrólito: $KOH(aq)$

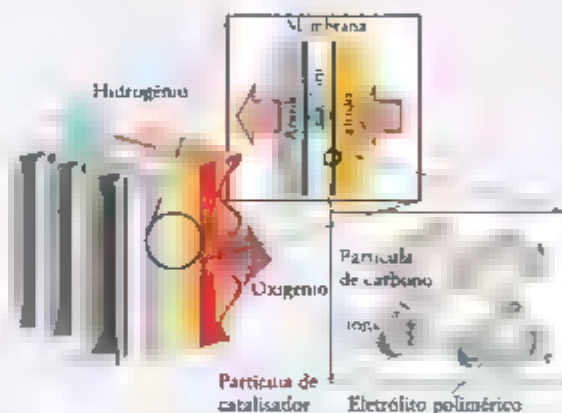
Catodo: $O_2(g) + 4\,e^- + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$

Embora o preço impeça seu uso em muitas aplicações práticas, as células a combustível alcalinas são as mais usadas na indústria aeroespacial.

Se um eletrólito ácido é usado, a água é produzida somente no catodo. Um exemplo é a *célula a combustível de ácido fosfórico*:

Anodo: $2\,H_2(g) \longrightarrow 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$

Eletrólito: $H_3PO_4(aq)$

Catodo: $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$

Essa célula a combustível parece promissora para *sistemas combinados de calor e potência* (CHP). Nesses sistemas, a perda de calor é usada para aquecer prédios ou realizar trabalho. A eficiência em um sistema CHP pode chegar a 80%. Esses sistemas poderiam substituir sistemas de aquecimento e fontes de eletricidade em faculdades e universidades, hotéis e edifícios de apartamentos.

Embora o gás hidrogênio seja um combustível interessante, ele tem desvantagens em aplicações móveis, pois é difícil de armazenar e de manuseio perigoso. Uma possibilidade para cé-

Essa membrana trocadora de prótons é usada nas células a combustível de hidrogênio e de metanol. A membrana permite a passagem de prótons, mas não de elétrons: os prótons atravessam a membrana porosa e entram no catodo, onde se combinam com o oxigênio para formar água, enquanto os elétrons passam por um circuito externo. Várias camadas de células são combinadas para gerar a potência desejada.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Balancear as equações químicas de reações redox pelo método das meias-reações (Caixa de Ferramentas 13.1 e Exemplos 13.1 e 13.2).

❑ 2 Estimar a energia livre de Gibbs das reações a partir do potencial de célula (Exemplo 13.3).

❑ 3 Escrever o diagrama de célula de uma reação redox (Teste 13.4).

❑ 4 Escrever a equação química de uma reação de célula a partir do diagrama de célula (Caixa de Ferramentas 13.2 e Exemplo 13.4).

❑ 5 Determinar o potencial padrão de um eletrodo a partir do potencial de célula (Exemplo 13.5).

❑ 6 Calcular o potencial padrão de um par redox a partir de dois outros relacionados a estados diferentes de oxidação (Exemplo 13.6).

❑ 7 Predizer a direção espontânea de uma reação redox com o uso da série eletroquímica (Exemplo 13.7).

❑ 8 Calcular a constante de equilíbrio de uma reação a partir do potencial padrão da célula (Caixa de Ferramentas 13.3 e Exemplo 13.8).

❑ 9 Usar a equação de Nernst para predizer o potencial de uma célula (Exemplos 13.9 e 13.10).

❑ 10 Predizer os produtos mais prováveis da eletrólise de uma solução, em água, a partir de potenciais padrão (Exemplo 13.11).

❑ 11 Calcular a quantidade de produto produzida na eletrólise (Caixa de Ferramentas 13.4 e Exemplos 13.12 e 13.13).

❑ 12 Descrever a corrosão e as formas de proteção do ferro contra a corrosão (Seção 13.14).

❑ 13 Descrever a operação de células práticas comerciais (Seção 13.15).

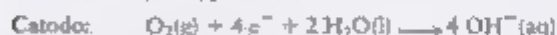
Este automóvel é movido por uma célula a combustível de hidrogênio com uma membrana trocadora de prótons. Sua operação não polui porque o único produto da combustão é água.

lulas a combustível portáteis é armazenar o hidrogênio em nanotubos de carbono, silício e compostos como WS_2 ou TiO_2. As moléculas de hidrogênio são facilmente absorvidas na superfície desses materiais e os nanotubos têm área superficial muito grande. As fibras de carbono trançadas são capazes de armazenar enormes quantidades de hidrogênio e fornecem densidade de energia duas vezes igual à da gasolina. Outra opção é o uso de compostos organometálicos ou hidretos inorgânicos, como o hidreto de alumínio e sódio, $NaAlH_4$, dopado com titânio.

Até tais materiais serem desenvolvidos, um combustível interessante é o metanol, que é fácil de manipular e é rico em átomos de hidrogênio:

Anodo: $CH_3OH(l) + 6\,OH^-(aq) \longrightarrow 5\,H_2O(l) + CO_2(g) + 6\,e^-$

Eletrólito: materiais poliméricos

Catodo: $O_2(g) + 4\,e^- + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$

Uma desvantagem do metanol é o fenômeno do "arraste eletro-osmótico", no qual os prótons que se movem através do polímero da membrana de eletrólito trocadora de prótons, que separa o anodo e o catodo, arrastam água e metanol para o compartimento do catodo. No catodo, o potencial é suficiente para oxidar CH_3OH a CO_2, reduzindo a eficiência da célula. Uma solução seria achar um material para o catodo que fosse seletivo para a redução do oxigênio, de modo a não oxidar o metanol que eventualmente passe.

Uma possibilidade muito interessante é a tecnologia da *célula a biocombustível*. Uma célula a biocombustível é semelhante a uma célula a combustível convencional, mas o catalisador de platina é substituído por enzimas ou mesmo organismos completos. A eletricidade seria extraída com moléculas orgânicas capazes de suportar a transferência de elétrons. Uma aplicação seria seu uso como fonte de eletricidade para implantes médicos, como marca-passos, talvez até usando a glicose do sangue como combustível.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

As tecnologias de células a combustível desenvolvidas para uso no espaço têm o potencial de mudar nosso modo de vida na Terra. Automóveis movidos a células a combustível de hidrogênio já estão sendo fabricados (veja a ilustração). Existem, porém, muitos obstáculos que devem ser superados antes que as células a combustível atinjam o potencial necessário para nos suprir de energia, livre de poluição. As células a combustível de hidrogênio são as mais atraentes, porque usam um combustível renovável. O hidrogênio pode ser obtido da água dos oceanos. O desafio é extraí-lo da água do mar usando energia solar e encontrar meios seguros para transporte e armazenagem. Muitos problemas práticos das células a combustível também têm de ser resolvidos, como o controle da corrosão pelos eletrólitos e a redução da temperatura de operação. O conceito de biocélulas a combustível é muito recente e potencialmente de grande significância.

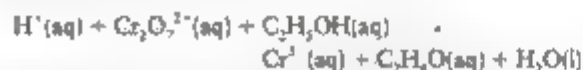
Exercícios relacionados: 13.69-13.72

Leitura complementar: Breakthrough Technologies Institute, "The Online Fuel Cell Information Center," http://www.fuelcells.org/. S. Ritter, "Sunny forecast for fuel cells," *Chemical and Engineering News*, vol. 86, August, 4, 2008, p. 7. D. Castelvecchi, "Is your phone out of juice? Biological fuel cell turns drinks into power," Science News, vol. 171, March 31, 2007, p. 197. S. M. Kwan & K. L. Yeung, "Zeolite micro fuel cell," *Chemical Communications*, 2008, p. 3631

EXERCÍCIOS

Considere a temperatura de 25°C (298 K) para os exercícios seguintes, a não ser que outra temperatura seja especificada.

Equações Redox

13.1 A seguinte reação redox é usada, em meio ácido, no "bafômetro" para determinar o nível de álcool no sangue:

$$H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + C_2H_5OH(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + C_2H_4O(aq) + H_2O(l)$$

(a) Identifique os elementos que mudam de estado de oxidação e indique os números de oxidação inicial e final desses elementos. (b) Escreva e balanceie a meia-reação de oxidação. (c) Escreva e balanceie a meia-reação de redução. (d) Combine as meias-reações para obter a equação redox balanceada.

13.2 A seguinte reação redox é usada para preparar o ácido ortotelúrico:

$$Te(s) + ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_6TeO_6(aq) + Cl_2(g)$$

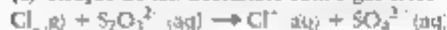
(a) Identifique os elementos que mudam de estado de oxidação e indique os números de oxidação inicial e final desses elementos.

(b) Escreva e balanceie a meia-reação de oxidação.

(c) Escreva e balanceie a meia-reação de redução.

(d) Combine as meias-reações para obter a equação redox balanceada.

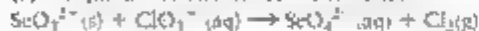
13.3 Balanceie as seguintes equações simplificadas, usando as meias-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução ácida. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Reação do íon tiossulfato com o gás cloro:
$Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

(b) Ação do íon permanganato sobre ácido sulfuroso:
$MnO_4^-(aq) + H_2SO_3(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$

(c) Reação do ácido sulfídrico com cloro:
$H_2S(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow S(s) + Cl^-(aq)$

(d) Reação do cloro em água:
$Cl_2(g) \longrightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$

13.4 Balanceie as seguintes equações simplificadas, usando as meias-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução ácida. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Reação do íon selenito com o íon clorato:
$SeO_3^{2-}(s) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow SeO_4^{2-}(aq) + Cl_2(g)$

(b) Formação de propanona (acetona) usado no removedor de esmaltes de unhas a partir de álcool isopropílico (álcool de farmácia) pela ação do íon dicromato:
$C_3H_7OH(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + C_3H_6O(aq)$

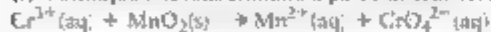
(c) Reação de ouro com ácido selênico:
$Au(s) + SeO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Au^{3+}(aq) + SeO_3^{2-}(aq)$

(d) Preparação de estibina a partir do ácido antimônico:
$H_3SbO_4^{2-}(s) + Zn(s) \longrightarrow SbH_3(aq) + Zn^{2+}(aq)$

13.5 Balanceie as seguintes equações simplificadas, usando as meias-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução básica. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Ação do ozônio sobre íons brometo:
$O_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + BrO_3^-(aq)$

(b) Reação de bromo em água:
$Br_2(l) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + Br^-(aq)$

(c) Formação dos íons cromato a partir de íons crômio(III):
$Cr^{3+}(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

(d) Reação do fósforo elementar para formar fosfina, PH_3, um gás venenoso com odor de peixes em decomposição:
$P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$

13.6 Balanceie as seguintes equações simplificadas, usando as meias-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução básica. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Produção de íons clorito a partir de heptóxido de dicloro:
$Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$

(b) Ação de íons permanganato sobre íons sulfeto:
$MnO_4^-(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow S(s) + MnO_2(s)$

(c) Reação da hidrazina com íons clorato:
$N_2H_4(g) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g) + Cl^-(aq)$

(d) Reação dos íons plumbato com íons hipoclorito:
$Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$

13.7 O composto P_4S_3 é oxidado por íons nitrato em solução ácida para dar ácido fosfórico, íons sulfato e óxido nítrico, NO. Escreva a equação balanceada de cada meia-reação e a equação da reação total.

13.8 O hidrogenofosfito de ferro(II), $FeHPO_3$, é oxidado por íons hipoclorito em solução básica. Os produtos são íon cloreto, íon fosfato e hidróxido de ferro(III). Escreva a equação balanceada de cada meia-reação e a equação da reação total.

Células galvânicas

13.9 Calcule a energia livre de Gibbs padrão de reação das seguintes reações de células:

(a) $2\,Ce^{4+}(aq) + 3\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Ce^{3+}(aq) + I_3^-(aq)$, $E_{célula}° = +1{,}08$ V

(b) $6\,Fe^{3+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \longrightarrow 6\,Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq)$, $E_{célula}° = -1{,}29$ V

13.10 Calcule a energia livre de Gibbs padrão de reação das seguintes reações de células:

(a) $3\,Cr^{3+}(aq) + Bi(s) \longrightarrow 3\,Cr^{2+}(aq) + Bi^{3+}(aq)$, $E_{célula}° = -0{,}61$ V

(b) $Mg(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$, $E_{célula}° = +1{,}36$ V

13.11 Escreva as meias-reações e a equação balanceada das reações de célula de cada uma das seguintes células galvânicas:

(a) $Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$
(b) $C(gr)|H_2(g)|H^+(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$
(c) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ce^{4+}(aq),Ce^{3+}(aq)|Pt(s)$
(d) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||OH^-(aq)|O_2(g)|Pt(s)$
(e) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Cl^-(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

13.12 Escreva as meias-reações e a equação balanceada das reações de célula de cada uma das seguintes células galvânicas:

(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Cu^+(aq)|Cu(s)$
(b) $Cr(s)|Cr^{3+}(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$
(c) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(d) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(e) $Hg(l)|Hg_2^{2+}(aq)||MnO_4^-(aq),Mn^{2+}(aq),H^+(aq)|Pt(s)$

13.13 Escreva as meias-reações, a equação balanceada das reações de célula e o diagrama de célula das seguintes reações simplificadas

(a) $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$
(b) $Ce^{4+}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + Ce^{3+}(aq)$
(c) $Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow HCl(aq)$
(d) $Au^+(aq) \longrightarrow Au(s) + Au^{3+}(aq)$

13.14 Escreva as meias-reações, a equação balanceada das reações de célula e o diagrama de célula das seguintes reações simplificadas:

(a) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(b) $Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H^+(aq)$
(c) $Cu^+(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$
(d) $MnO_4^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}(aq) + H_2O(l)$

13.15 Escreva as meias-reações e projete uma célula galvânica (escreva o diagrama de célula) para estudar cada uma das seguintes reações:

(a) $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$, um equilíbrio de solubilidade
(b) $H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$, a reação de neutralização de Brønsted

(c) $Cd(s) + 2\ Ni(OH)_3(s) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$, a reação da célula níquel-cádmio

13.16 Escreva as meias-reações e projete uma célula galvânica (escreva o diagrama da célula) para estudar cada uma das seguintes reações:
(a) $Pb(NO_3)_2(aq) + K_2SO_4(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\ KNO_3(aq)$, uma reação de precipitação
(b) OH^-(aq, concentrado) $\longrightarrow OH^-$(aq, diluído)
(c) $Na(s) + S(s) \longrightarrow Na^+(l) + S^{2-}(l)$, a reação em uma célula de sódio-enxofre

13.17 (a) Escreva as meias-reações balanceadas da reação redox entre uma solução acidificada de permanganato de potássio e cloreto de ferro(II). (b) Escreva a equação balanceada da reação da célula e projete uma célula galvânica para estudar a reação (escreva o diagrama de célula).

13.18 (a) Escreva as meias-reações balanceadas da reação redox entre o perclorato de sódio e o nitrato de mercúrio(I) em uma solução ácida. (b) Escreva a equação balanceada da reação da célula e projete uma célula galvânica para estudar a reação (escreva o diagrama de célula).

13.19 Prediga o potencial padrão de cada uma das seguintes células galvânicas:
(a) $Pt(s)|Cr^{3+}(aq),Cr^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$
(b) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(c) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Hg_2^{2+}(aq)|Hg(l)$
(d) $C(gr)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq),Pb^{2+}(aq)|Pt(s)$

13.20 Prediga o potencial padrão de cada uma das seguintes células galvânicas:
(a) $Pt(s)|Fe^{3+}(aq),Fe$[illegible]$(aq)||Ag$[illegible]$(aq)|Ag(s)$
(b) $U(s)|U^{3}$[illegible]$(aq)|V(s)$
(c) $Sn(s)|Sn$[illegible]$||Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)|Pt(s)$
(d) $Cu(s)|Cu$[illegible]

13.21 Para cada reação que é espontânea em condições padrão, escreva um diagrama de célula, determine o potencial padrão de célula e calcule $\Delta G°$ da reação:
(a) $2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 6\ Hg(l) \longrightarrow 3\ Hg_2^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$
(b) [illegible] Hg[illegible]$(aq) + 2\ Br^-(aq) \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Br$[illegible]
(c) [illegible]$(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ Pu^{3+}(aq) \longrightarrow 6\ Pu^{4+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$

13.22 Prediga o potencial de célula padrão e calcule a energia livre de Gibbs padrão das células galvânicas cujas reações são:
(a) $3\ Zn(s) + 2\ Bi^{3+}(aq) \longrightarrow 3\ Zn$[illegible]$(aq) + 2\ Bi(s)$
(b) $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O$[illegible] em solução ácida
(c) $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$ em solução básica
(d) $3\ Au^+(aq) \longrightarrow 2\ Au(s) + Au^{3+}(aq)$

13.23 Um estudante recebeu uma meia-célula padrão, $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)$, e outra meia-célula contendo um metal M, desconhecido, imerso em uma solução 1,00 M de $M(NO_3)_2(aq)$. Quando o cobre foi ligado como anodo, em 25°C, o potencial de célula foi $-0,689$ V. Qual é o potencial de redução do par desconhecido M^{2+}/M?

13.24 Um estudante recebeu uma meia-célula padrão, $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)$, e outra meia-célula contendo um metal M, desconhecido, imerso em uma solução 1,00 M de $MNO_3(aq)$. Quando as duas meias-células foram ligadas, em 25°C, a célula completa funcionou como uma célula galvânica com $E = +1,24$ V. A reação prosseguiu durante a noite e os dois eletrodos foram pesados. O eletrodo de ferro estava mais leve e o eletrodo do metal desconhecido mais pesado do que no início. Qual é o potencial de redução do par desconhecido M^+/M?

13.25 Arranje os seguintes metais na ordem crescente de força como agentes redutores de espécies dissovidas em água: (a) Cu, Zn, Cr, Fe; (b) Li, Na, K, Mg; (c) U, V, Ti, Al; (d) Ni, Sn, Au, Ag.

13.26 Arranje as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes oxidantes de espécies dissolvidas em água: (a) Co^{2+}, Cl_2, Ce^{4+}, In^{3+}; (b) NO_3^-, ClO_4^-, HBrO, $Cr_2O_7^{2-}$, todos em solução ácida; (c) O_2, O_3, HClO, HBrO, todos em solução ácida; (d) O_2, O_3, ClO^-, BrO^-, todos em solução básica.

13.27 Use os dados disponíveis no Apêndice 2B para calcular o potencial padrão da meia-reação $U^{4+}(aq) + 4\ e^- \longrightarrow U(s)$.

13.28 Use os dados disponíveis no Apêndice 2B para calcular o potencial padrão da meia-reação $Ti^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow Ti(s)$.

13.29 Suponha que os seguintes pares redox são unidos para formar uma célula galvânica que gere corrente elétrica em condições padrão. Identifique o agente oxidante e o agente redutor, escreva o diagrama da célula e calcule o potencial padrão da célula: (a) Co[illegible]$/Co$ e Ti[illegible]$/Ti$[illegible]; (b) La[illegible]$/La$ e U[illegible]$/U$; (c) H[illegible]$/H$[illegible] e Fe[illegible]$/Fe$[illegible]; (d) $O_3/O_2,OH^-$ e Ag^+/Ag.

13.30 Suponha que os seguintes pares redox são unidos para formar uma célula galvânica que gere corrente elétrica em condições padrão. Identifique o agente oxidante e o agente redutor, escreva o diagrama da célula e calcule o potencial padrão da célula: (a) Pt^{2+}/Pt e $AgF/Ag,F^-$; (b) Cr^{3+}/Cr^{2+} e I_3^-/I^-; (c) H^+/H_2 e Ni^{2+}/Ni; (d) $O_3/O_2,OH^-$ e $O_3,H^+/O_2$.

13.31 Identifique, na lista a seguir, as reações em que $K > 1$. Identifique, para essas reações, o agente oxidante e calcule o potencial padrão de célula:
(a) $Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \longrightarrow 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$
(b) $MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ Ce^{3+}(aq) \longrightarrow 5\ Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$
(c) $2\ Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Pb(s) + Pb^{4+}(aq)$
(d) $2\ NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

13.32 Identifique, na lista a seguir, as reações em que $K > 1$. Escreva, para essas reações, as meias-reações balanceadas de oxidação e de redução. Mostre que $K > 1$ pelo cálculo da energia livre de Gibbs de reação. Use os menores coeficientes inteiros para balancear as equações.
(a) $Mg^{2+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow ?$
(b) $Al(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow ?$
(c) $Hg_2^{2+}(aq) + Ce^{3+}(aq) \longrightarrow ?$
(d) $Zn(s) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow ?$
(e) $O_2(g) + H^+(aq) + Hg(l) \longrightarrow ?$

13.33 (a) A energia livre de Gibbs padrão de formação de Tl^{3+}(aq) é +215 kJ·mol^{-1} em 25°C. Calcule o potencial padrão do par Tl^{3+}/Tl. (b) Será que o Tl^{+} disproporciona em água?

13.34 O potencial padrão do par Al^{3+}/Al é $-1,66$ V. Calcule a energia livre de Gibbs padrão do Al^{3+}(aq). Explique eventuais diferenças entre a energia livre de Gibbs padrão de formação do Tl^{3+}(aq) (veja o Exercício 13.33) e a do Al^{3+}(aq).

13.35 Determine as constantes de equilíbrio das seguintes reações:
(a) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \rightleftharpoons Mn$[illegible]
(b) $In^{3+}(aq) + U$[illegible]$(aq) \rightleftharpoons In$[illegible]$(aq) + U$[illegible]$(aq)$

13.36 Determine as constantes de equilíbrio das seguintes reações:
(a) $2\,Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$
(b) $2\,Cr(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,Cr^{2+}(aq) + 4\,OH^-(aq)$

13.37 Calcule o quociente de reação, *Q*, da reação de célula, dado o valor do potencial de célula medido. Balanceie as equações químicas usando os coeficientes de menor número inteiro.
(a) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq)|C(gr)$, $E = +1,33$ V
(b) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||Cr_2O_7^{2-}(aq), H^+(aq), Cr^{3+}(aq)|Pt(s)$, $E = +0,10$ V

13.38 Calcule o quociente de reação, *Q*, da reação de célula, dado o valor do potencial de célula medido. Balanceie as equações químicas usando os coeficientes de menor número inteiro.
(a) $Ag(s)|Ag^+(aq)||ClO_4^-(aq), H^+(aq), ClO_3^-(aq)|Pt(s)$, $E = +0,40$ V
(b) $C(gr)|Cl_2(g)|Cl^-(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$, $E = 0,00$ V

13.39 Calcule *E* para as seguintes células de concentração:
(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1})||Cu^{2+}(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1})|Cu(s)$
(b) $Pt(s)|H_2(g, 1\ bar)|H^+(aq, pH = 4{,}0)||H^+(aq, pH = 3{,}0)|H_2(g, 1\ bar)|Pt(s)$

13.40 Calcule *E* para as seguintes células de concentração:
(a) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq, ?)||Pb^{2+}(aq, 0{,}[illegible]0\ mol{\cdot}L^{-1})|Pb(s)$, $E = +0,050$ V
(b) $Pt(s)|Fe^{3+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1})||Fe^{3+}(aq, ?), Fe^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1})|Pt(s)$, $E = +0,10$ V

13.41 Determine o potencial das seguintes células:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1{,}0\ bar)|HCl(aq, 0{,}075\ M)||HCl(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1})|H_2(g, [illegible])|Pt(s)$
(b) $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 0{,}37\ mol{\cdot}L^{-1})||Ni^{2+}(aq, 0{,}059\ mol{\cdot}L^{-1})|Ni(s)$
(c) $Pt(s)|Cl_2(g, 250\ Torr)|HCl(aq, 1{,}0\ M)||HCl(aq, 0{,}85\ M)|H_2(g, 125\ Torr)|Pt(s)$
(d) $Sn(s)|Sn^{2+}(aq, 0{,}277\ mol{\cdot}L^{-1})||Sn^{4+}(aq, 0{,}867\ mol{\cdot}L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0{,}55\ mol{\cdot}L^{-1})|Pt(s)$

13.42 Determine o potencial das seguintes células:
(a) $Cr(s)|Cr^{3+}(aq, 0{,}37\ mol{\cdot}L^{-1})||Pb^{2+}(aq, 9{,}5 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1})|Pb(s)$
(b) $Pt(s)|H_2(g, 2{,}0\ bar)|H^+(pH = 3{,}5)||Cl^-(aq, [illegible])|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$
(c) $C(gr)|Sn^{4+}(aq, 0{,}059\ mol{\cdot}L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0{,}059\ mol{\cdot}L^{-1})||Fe^{3+}(aq, 0{,}15\ mol{\cdot}L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0{,}15\ mol{\cdot}L^{-1})|Pt(s)$
(d) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq, 0{,}025\ mol{\cdot}L^{-1})||Cl^-(aq, 0{,}67\ mol{\cdot}L^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$

13.43 Determine a quantidade desconhecida nas seguintes células:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1{,}0\ bar)|H^+(pH = ?)||Cl^-(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$, $E = +0,33$ V
(b) $Pt(s)|Cl_2(g, 1{,}0\ bar)|Cl^-(aq, ?)||MnO_4^-(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1}), H^+(pH = 4{,}0), Mn^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1})|Pt(s)$, $E = [illegible]$ V

13.44 Determine a quantidade desconhecida nas seguintes células:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1{,}0\ bar)|H^+(pH = ?)||Cl^-(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$, $E = +0,40$ V
(b) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq, ?)||Ni^{2+}(aq, 0{,}20\ mol{\cdot}L^{-1})|Ni(s)$, $E = +0,050$ V

13.45 Um eletrodo de estanho em uma solução 0,015 M de $Sn(NO_3)_2(aq)$ está ligado a um eletrodo de hidrogênio em que a pressão de H_2 é 1,0 bar. Se o potencial de célula for 0,061 V, em 25°C, qual será o pH do eletrólito no eletrodo de hidrogênio?

13.46 Um eletrodo de chumbo em uma solução 0,010 M de $Pb(NO_3)_2(aq)$ está ligado a um eletrodo de hidrogênio em que a pressão de H_2 é 1,0 bar. Se o potencial da célula for 0,057 V, em 25°C, qual será o pH do eletrólito no eletrodo de hidrogênio?

13.47 (a) Use os dados do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade de Hg_2Cl_2. (b) Compare esse número com o valor listado na Tabela 12.4 e comente a diferença.

13.48 (a) O potencial padrão de redução de Ag_2CrO_4 a Ag(s) e íons cromato é 0,446 V. Escreva a meia-reação balanceada da redução do cromato de prata. (b) Use os dados da parte (a) e do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do $Ag_2CrO_4(s)$.

13.49 Seja a célula $Ag(s)|Ag^+(aq, 5{,}0\ mmol{\cdot}L^{-1})||Ag^+(aq, 0{,}15\ mol{\cdot}L^{-1})|Ag(s)$. Será que ela pode fornecer trabalho? Se for o caso, qual é o trabalho máximo que ela pode fornecer (por mol de Ag)?

13.50 Seja a célula $Ag(s)|Ag^+(aq, 2{,}1 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1})||Pb^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1})|Pb(s)$. Será que ela pode fornecer trabalho? Se for o caso, qual é o trabalho máximo que ela pode fornecer (por mol de Pb)? (b) Qual é o valor de ΔH da reação de célula e qual é o sinal de ΔS?

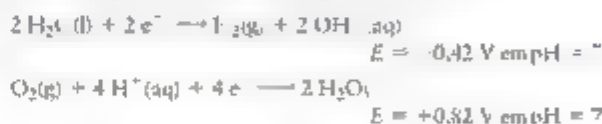
13.51 Suponha que o eletrodo de referência da Tabela 13.1 seja o eletrodo padrão de calomelano, $Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-$ ($[Cl^-] = 1{,}00\ mol{\cdot}L^{-1}$), com $E°$ definido como zero. Neste sistema, qual será o valor do potencial de (a) o eletrodo padrão de hidrogênio, (b) o par redox Cu^{2+}/Cu padrão?

13.52 Examine novamente a questão proposta no Exercício 13.51 imaginando, porém, que um eletrodo de calomelano saturado (a solução é saturada com KCl em substituição a $[Cl^-] = 1{,}00\ mol{\cdot}L^{-1}$) substitui o eletrodo padrão de calomelano. Como essa mudança afetaria as respostas do Exercício 13.51? A solubilidade do cloreto de potássio é 35 g·(100 mL de $H_2O)^{-1}$.

Eletrólise

Para os exercícios desta seção, baseie suas respostas nos potenciais listados na Tabela 13.1 ou no Apêndice 2B. Para a redução e oxidação da água em pH = 7:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E = -0{,}42\ V\ \text{em pH} = 7$$

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\ V\ \text{em pH} = 7$$

Ignore outros fatores como a passivação e o sobrepotencial.

13.53 Uma solução 1 M de $NiSO_4(aq)$ sofreu eletrólise com eletrodos inertes. Escreva (a) a reação do catodo; (b) a reação do anodo. (c) Imaginando nenhum sobrepotencial ou apassivamento nos eletrodos, qual é o potencial mínimo que deve ser fornecido à célula para que se inicie a eletrólise?

13.54 Uma solução 1 M de KBr(aq) sofreu eletrólise com eletrodos inertes. Escreva (a) a reação do catodo; (b) a reação do anodo. (c) Imaginando nenhum sobrepotencial ou apassivamento nos eletrodos, qual é o potencial mínimo que deve ser fornecido à célula para que se inicie a eletrólise?

13.55 Soluções de (a) Mn^{2+}; (b) Al^{3+}; (c) Ni^{2+}; (d) Au^{3+}, em concentrações 1,0 mol·L^{-1} em água, são eletrolisadas em pH = 7. Qual é a espécie reduzida no catodo, o íon do metal ou a água?

13.56 O anodo de uma célula eletrolítica foi construído com (a) Cr; (b) Pt; (c) Cu; (d) Ni. Determine se a oxidação do eletrodo ou da água ocorrerá no anodo quando o eletrólito for uma solução 1,0 M dos íons dos metais oxidados, em pH = 7.

13.57 Uma carga total de 4,5 kC passa através de uma célula eletrolítica. Determine a quantidade de substância produzida em cada caso: (a) a massa (em gramas) do metal bismuto a partir de uma solução de nitrato de bismuto; (b) o volume de gás hidrogênio (em litros, em 273 K e 1,00 atm) a partir de uma solução em ácido sulfúrico; (c) a massa de cobalto (em gramas) a partir de uma solução de cloreto de cobalto(III).

13.58 Uma carga total de 96,5 kC passa através de uma célula eletrolítica. Determine a quantidade de substância produzida em cada caso: (a) a massa (em gramas) do metal prata a partir de uma solução de nitrato de prata; (b) o volume de gás cloro (em litros, em 273 K e 1,00 atm) a partir de uma solução de salmoura (solução concentrada de cloreto de sódio); (c) a massa de cobre (em gramas) a partir de uma solução de cloreto de cobre(II).

13.59 (a) Quanto tempo é necessário para depositar, por galvanização, 1,50 g de prata a partir de uma solução de nitrato de prata, usando uma corrente de 13,6 mA? (b) Quando a mesma corrente é usada pelo mesmo tempo, qual é a massa de cobre depositada a partir de uma solução de sulfato de cobre(II)?

13.60 (a) Quando uma corrente de 324 mA é usada por 7,0 h, qual é o volume de gás flúor (em litros, em 298 K e 1,0 atm) que pode ser produzido a partir de uma mistura fundida de fluoretos de potássio e de hidrogênio? (b) Usando a mesma corrente e o mesmo tempo, quantos litros de gás oxigênio serão produzidos, em 298 K e 1,0 atm, por eletrólise da água?

13.61 (a) Qual é a corrente necessária para produzir 2,5 g de metal crômio a partir de óxido de crômio(VI) em 12 h? (b) Qual é a corrente necessária para produzir 2,5 g de metal sódio, a partir de cloreto de sódio fundido, no mesmo tempo?

13.62 Qual é a corrente requerida para depositar, por galvanização, 6,66 μg de ouro em 30,0 min a partir de uma solução de cloreto de ouro(III) em água? (b) Quanto tempo é necessário para depositar 6,66 μg de crômio a partir de uma solução de dicromato de potássio, se a corrente é 100 mA?

13.63 Quando uma solução de cloreto de rutênio foi eletrolisada por 500 s com uma corrente igual a 120 mA, foram depositados 31,0 mg de rutênio. Qual é o número de oxidação do rutênio no cloreto de rutênio?

13.64 Uma amostra de 4,9 g de manganês foi produzida, a partir de uma solução de nitrato de manganês em água, quando uma corrente de 350 mA foi aplicada por 13,7 h. Qual é o número de oxidação do manganês no nitrato de manganês?

13.65 Uma corrente igual a 15,0 A depositou por galvanização 50,0 g do metal háfnio em 2,00 h a partir de uma solução em água. Qual é o número de oxidação do háfnio na solução?

13.66 Houve perda de massa igual a 12,57 g, em 6,00 h, em um anodo de titânio quando uma corrente igual a 4,70 A foi usada em uma célula eletrolítica. Qual é o número de oxidação do titânio na solução?

13.67 Cobre de 200,0 mL de uma solução de sulfato de cobre(II) é depositado no catodo de uma célula eletrolítica. (a) Íons hidrônio são gerados em um dos eletrodos. Ele é o anodo ou o catodo? (b) Quantos mols de H_3O^+ são gerados, se a corrente fornecida de 0,120 A foi aplicada durante 30,0 h? (c) Se o pH da solução era, no início, igual a 7,0, qual será o pH da solução após a eletrólise? Suponha que o volume da solução não variou.

13.68 Thomas Edison enfrentou o problema de medir a eletricidade que cada um dos seus clientes usava. Sua primeira solução foi usar um "coulômetro" de zinco, uma célula eletrolítica em que a quantidade de eletricidade é determinada pela medida da massa de zinco depositada. Somente uma parte da corrente usada pelo cliente passava pelo coulômetro. (a) Que massa de zinco seria depositada em um mês (de 31 dias) se 1,0 mA de corrente passasse pela célula continuamente? (b) Uma solução alternativa para esse problema é coletar o hidrogênio produzido por eletrólise e medir seu volume. Que volume seria armazenado em 298 K e 1,00 bar, nas mesmas condições? (c) Que método seria mais prático?

Impacto nos materiais

13.69 A "célula a combustível de alumínio-ar" é usada como bateria de reserva em lugares afastados. Nessa célula, o alumínio reage com o oxigênio do ar em meio básico. (a) Escreva as meias-reações de oxidação e redução dessa célula. (b) Calcule o potencial padrão da célula. Veja o Quadro 13.1.

13.70 Uma célula a combustível em que o hidrogênio reage com nitrogênio em vez de oxigênio foi proposta. (a) Escreva a equação química da reação em água, que produz amônia. (b) Qual é a energia livre máxima que a célula pode dispor quando o consumo de nitrogênio é 28,0 kg? (c) Essa célula a combustível é termodinamicamente factível? Veja o Quadro 13.1.

13.71 O organismo funciona como se fosse uma célula a combustível que usa oxigênio do ar para oxidar a glicose:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Durante a atividade normal, uma pessoa usa o equivalente a cerca de 10 MJ de energia por dia. Imagine que esse valor corresponda a ΔG e estime a corrente média que passa pelo corpo em um dia, supondo que toda a energia que utilizamos provenha da redução de O_2 na reação de oxidação da glicose. Veja o Quadro 13.1.

13.72 Uma célula fotoeletroquímica é uma célula eletroquímica que usa luz para provocar uma reação química. Esse tipo de célula está sendo proposto para a produção de hidrogênio a partir da água. Os eletrodos de silício de uma célula fotoeletroquímica reagem com água:

$$SiO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow Si(s) + 2\ H_2O(l) \qquad E^\circ = -0,84\ V$$

Calcule o potencial padrão da célula da reação entre silício e água em uma célula que também produz hidrogênio a partir da água. Veja o Quadro 13.1.

13.73 Qual é (a) o eletrólito, (b) o agente oxidante da célula de mercúrio mostrada abaixo? (c) Escreva a reação total de uma célula de mercúrio.

Anodo de zinco Catodo de aço

HgO em KOH e $Zn(OH)_2$

13.74 Qual é (a) o eletrólito, (b) o agente oxidante durante a descarga de uma bateria de chumbo-ácido? (c) Escreva a reação que ocorre no catodo durante a recarga de uma bateria de chumbo-ácido.

13.75 (a) Escreva a reação de célula da bateria de chumbo-ácido. (b) Explique como cada uma das seguintes mudam durante a descarga de uma bateria de chumbo-ácido: pH, quantidade de PbO_2, quantidade total de chumbo na bateria.

13.76 Mede-se a densidade do eletrólito de uma bateria chumbo-ácido para verificar seu estado de carga. Explique como a densidade reflete o estado da carga da bateria.

13.77 (a) Qual é o eletrólito de uma célula de níquel-cádmio? (b) Escreva a reação que ocorre no anodo quando a célula está sendo carregada. (Veja a Tabela 13.2.)

13.78 (a) Por que grades de chumbo-antimônio são usadas como eletrodo nas baterias chumbo-ácido em vez de placas lisas? (b) Qual é o agente redutor da bateria chumbo-ácido? (c) O potencial de célula chumbo-ácido é cerca de 2 V. Como, então, a bateria do carro pode produzir 12 V para o seu sistema elétrico?

13.79 O guidom de aço, banhado com crômio, de uma bicicleta sofreu um arranhão. O aparecimento de ferrugem devido ao ferro do aço será facilitado ou retardado pelo crômio?

13.80 Preparou-se uma solução por dissolução de 1 mol de $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ e $AgNO_3$ em um litro de água. Use somente os dados do Apêndice 2B para identificar os metais (se houver algum) que quando adicionado a amostras desta solução, (a) não afetarão os íons Ni^{2+}, mas farão com que Cu e Ag se depositem, (b) deixarão os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em solução, mas forçarão a precipitação da prata, (c) deixarão os três íons de metal em solução, (d) deixarão Ni^{2+} e Ag^+ em solução, mas farão com que Cu precipite.

13.81 Suponha que 2,69 g de um sal de prata (AgX) foram dissolvidos em 550 mL de água. Foi necessário usar uma corrente de 3,5 A durante 395,0 s para depositar toda a prata. (a) Qual é a percentagem em massa de prata no sal? (b) Qual é a fórmula do sal?

13.82 Três células eletrolíticas que contêm soluções de $CuNO_3$, $Sn(NO_3)_2$ e $Fe(NO_3)_3$, respectivamente, foram ligadas em série. Uma corrente de 3,5 A passou pelas células até que 3,05 g de cobre fossem depositados na primeira célula. (a) Que massas de estanho e ferro foram depositadas? (b) Por quanto tempo a corrente foi aplicada?

13.83 (a) Qual é a fórmula química aproximada da ferrugem? (b) Qual é o agente oxidante na formação da ferrugem? (c) Como a presença de sal acelera o processo de formação da ferrugem?

13.84 (a) Qual é a solução de eletrólito na formação da ferrugem? (b) Como são protegidos os objetos de aço (ferro) pela galvanização e pelos anodos de sacrifício? (c) Sugira dois metais que podem ser usados no lugar do zinco para a galvanização do ferro.

13.85 (a) Sugira dois metais que possam ser usados para a proteção catódica de uma tubulação de titânio. (b) Que fatores, além da posição relativa na série eletroquímica, devem ser considerados na prática? (c) Algumas vezes as tubulações de cobre em residências são ligadas a canos de ferro. Qual é o possível efeito do cobre sobre os canos de ferro?

13.86 (a) Será que o alumínio pode ser usado na proteção catódica de um tanque de aço de armazenamento subterrâneo? (b) Qual dos metais zinco, prata, cobre ou magnésio não pode ser usado como anodo de sacrifício em uma tubulação de ferro enterrada? Explique sua resposta. (c) Qual é a solução de eletrólito usada na proteção catódica de uma tubulação subterrânea, por um anodo de sacrifício?

Exercícios integrados

13.87 Indique para cada uma das seguintes declarações se ela se aplica a $E_{célula}°$, a $E_{célula}$, a ambos ou a nenhum. (a) Diminui quando a reação da célula avança. (b) Se altera com a temperatura. (c) Dobra, quando os coeficientes da equação dobram. (d) Pode ser calculada a partir de *K*. (e) É uma medida do quanto longe está a reação do equilíbrio. Justifique suas respostas.

13.88 Diga como o poder de oxidação de cada um dos agentes oxidantes seguintes seria afetad[illegible] forte, mais fr[illegible] NO_3^-; (d) ClO_4^-, Cu^{2+}. Justifique suas respostas.

13.89 Volta descobriu que quando ele usava metais diferentes em sua "pilha", algumas combinações eram mais fortes do que outras. A partir dessas observações ele construiu uma série eletromotiva. Como Volta teria classificado os seguintes metais, [illegible] pusesse o metal mais fortemente redutor primeiro: Fe, Ag, [illegible], Zn, Cu, Ni, Co, Al?

13.90 Arrange os seguintes metais na ordem crescente de poder redutor: U, V, Ti, Ni, Sn, Cr, Rb.

13.91 Uma célula galvânica tem a seguinte reação de célula $M(s) + 2\ Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Zn(s) + M^{4+}(aq)$. O potencial padrão da célula é +0,16 V. Qual é o potencial padrão do par redox M^{4+}/M?

13.92 Use os dados do Apêndice 2B para calcular o potencial padrão da meia-reação $Ti^{4+}(aq) + 4\ e^- \longrightarrow Ti(s)$.

13.93 O K_{ps} de $Cu(IO_3)_2$ é $1,4 \times 10^{-7}$. Use esse valor e os dados do Apêndice 2B para calcular o $E°$ da meia-reação $Cu(IO_3)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) + 2\ IO_3^-(aq)$.

13.94 O K_{ps} de $Ni(OH)_2$ é $6,5 \times 10^{-18}$. Use esse valor e os dados do Apêndice 2B para calcular o $E°$ da meia-reação $Ni(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s) + 2\ OH^-(aq)$.

13.95 Uma célula voltaica só funciona quando o circuito elétrico está completo. No circuito externo, a corrente é transportada pelo fluxo de elétrons pelo fio de metal. Explique como a corrente é transportada na célula em si.

13.96 Um manual técnico contém tabelas de quantidades termodinâmicas de reações comuns. Se você quiser saber se uma determinada reação de célula tem um potencial padrão positivo, quais das seguintes propriedades dariam a você esta informação diretamente (por inspeção)? Quais não dariam? Explique sua resposta. (a) $\Delta G°$; (b) $\Delta H°$; (c) $\Delta S°$; (d) $\Delta U°$; (e) *K*

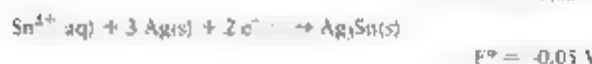
13.97 Responda as seguintes questões e, a cada resposta "sim", escreva a reação balanceada da célula e calcule o potencial padrão da célula. (a) Será que o oxigênio do ar pode oxidar o metal prata em solução ácida? (b) Será que o oxigênio do ar pode oxidar o metal prata em solução básica?

13.98 Uma etapa na extração de ouro de jazidas envolve a dissolução do metal com uma solução básica de cianeto de sódio saturada de ar. Essa etapa resulta na formação de íons $Au(CN)_2^-$ solúveis. A etapa seguinte é a redução do ouro ao metal por adição de pó de zinco, com formação de $Zn(CN)_4^{2-}$. Escreva as equações balanceadas das meias-reações e a equação redox total de ambas as etapas.

13.99 (a) Se você fosse construir uma célula de concentração em que uma meia-célula contivesse uma solução 1,0 M de $CrCl_3$ e a outra, uma solução 0,0010 M de $CrCl_3$ e em que ambos os eletrodos fossem de crômio, em que eletrodo ocorreria a redução espontânea? Como cada uma das seguintes alterações afetaria o potencial de célula? Justifique suas respostas. (b) Adição de 100 mL de água ao compartimento do anodo. (c) Adição de 100 mL de uma solução 1,0 M de NaOH(aq) ao compartimento do catodo ($Cr(OH)_3$ é insolúvel). (c) Aumento da massa do eletrodo de crômio no compartimento do anodo.

13.100 O amálgama dentário, uma solução sólida de prata e estanho em mercúrio, era usado para preencher cavidades de dentes. Duas das meias-reações que podem acontecer no material são

$$3\ Hg_2^{2+}(aq) + 4\ Ag(s) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Ag_2Hg_3(s)$$
$$E° = +0,85\ V$$

$$Sn^{2+}(aq) + 3\ Ag(s) + 2\ e^- \longrightarrow Ag_3Sn(s)$$
$$E° = -0,05\ V$$

Indique uma razão pela qual alguém pode sentir dor ao morder acidentalmente papel de alumínio tendo um dente com obturação de prata. Escreva uma equação química balanceada para justificar sua resposta.

13.101 Suponha que 25,0 mL de uma solução que contém íons Ag^+ em concentração desconhecida foi titulado com uma solução 0,015 M de KI(aq), em 25°C. Um eletrodo de prata foi mergulhado nesta solução e seu potencial medido em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio. Um total de 16,7 mL de KI(aq) foi necessário para atingir o ponto estequiométrico, no potencial 0,325 V. (a) Qual é a concentração molar de Ag^+ na solução? (b) Determine o K_{ps} de AgI usando os dados eletroquímicos.

13.102 Suponha que 35,0 mL de uma solução 0,012 M de $Cu^+(aq)$ foi titulado com uma solução 0,010 M de KBr(aq), em 25°C. Um eletrodo de cobre foi mergulhado nessa solução e seu potencial medido em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio. Que volume da solução de KBr deve ser adicionado para atingir o ponto estequiométrico. Qual será o potencial nesse ponto? $K_{ps}(CuBr) = 5,2 \times 10^{-9}$.

13.103 Use os dados do Apêndice 2B e o valor do potencial da semirreação $F_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ HF(aq)$, $E° = +3,03$ V, para calcular o valor de K_a de HF.

13.104 Os seguintes itens foram retirados de um almoxarifado para a construção de uma célula galvânica: dois bécheres de 250 mL e uma ponte salina, um voltímetro com fios e pinças, 200 mL de uma solução 0,0080 M de $CrCl_3(aq)$, 200 mL de uma solução 0,12 M de $CuSO_4(aq)$, um pedaço de fio de cobre e um pedaço de metal cromado. (a) Descreva a construção da célula galvânica. (b) Escreva as meias-reações de redução. (c) Escreva a reação total da célula. (d) Escreva o diagrama de célula da célula galvânica. (e) Qual é potencial esperado para a célula?

13.105 (a) Leve em conta a dependência entre a energia livre de Gibbs da reação e o potencial e a temperatura, e derive uma equação para a dependência de $E_{célula}°$ da temperatura. (b) Use sua equação para predizer o potencial padrão da formação da água a partir de hidrogênio e oxigênio em uma célula a combustível em 80°C. Suponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não dependem da temperatura.

13.106 (a) Qual é o potencial de célula padrão ($E_{célula}°$) da reação abaixo em 298 K? (b) Qual é o potencial de célula padrão da reação em 335 K? Qual é o potencial de célula padrão da reação quando $[Zn^{2+}] = 2,0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} e $[Pb^{2+}] = 1,0$ mol·L^{-1}? (Veja o Exercício 13.105.)

$$Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(s)$$

13.107 Em um neurônio (uma célula nervosa), a concentração de íons K^+ dentro da célula é cerca de 20 a 30 vezes a concentração externa. Qual seria a diferença de potencial, entre o interior e o exterior da célula, que você esperaria medir se a diferença fosse devido somente ao desbalanço dos íons potássio?

13.108 O potencial de célula $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, ?)||Pb^{2+}(aq, 0,10\ mol·L^{-1})|Pb(s)$ é +0,661 V. (a) Qual é a molaridade dos íons Zn^{2+}? (b) Escreva uma equação que dê a concentração dos íons Zn^{2+} em função do potencial, imaginando constantes os demais parâmetros da célula.

13.109 Use dados do Apêndice 2B para determinar o potencial padrão da reação redox $2\ Ag^+(aq) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow 2\ Ag(s) + I_2(s)$. Esse processo é espontâneo em condições padrão? (b) Quando volumes iguais de uma solução 2,0 M de $AgNO_3(aq)$ e 2,0 M de NaI(aq) são misturados, a reação redox descrita na parte (a) não ocorre. Em vez disso, forma-se um precipitado de AgI. Por que a reação redox não ocorre? Justifique sua resposta com um cálculo apropriado.

13.110 Qual é o potencial padrão da redução de oxigênio a água em (a) uma solução ácida? (b) Uma solução básica? Será que MnO_4^- é mais estável em uma solução aerada (uma solução saturada com gás oxigênio em 1 atm) ácida ou em uma solução aerada básica? Explique suas conclusões.

13.111 Quando um medidor de pH foi padronizado com uma solução tampão ácido bórico-borato com pH 9,40, o potencial de célula atingiu +0,060 V. Quando o tampão foi substituído por uma solução de concentração desconhecida de íons hidrônio, o potencial de célula foi +0,22 V. Qual é o pH da solução?

13.112 Mostre como um eletrodo de prata-cloreto de prata (prata em contato com AgCl sólido e uma solução de íons Cl^-) e um eletrodo de hidrogênio podem ser usados para medir (a) o pH; (b) o pOH.

13.113 Que faixa (em volts) um voltímetro deve ter para medir o pH na faixa 1 a 14 em 25°C se a voltagem é zero quando pH = 7?

13.114 A variação de entropia de uma reação de célula pode ser determinada a partir da variação do potencial de célula com a temperatura. (a) Mostre que $\Delta S_r = nF(E_{célula,2}° - E_{célula,1}°)/(T_2 - T_1)$. Suponha que $\Delta S°$ e $\Delta H°$ são constantes na faixa de temperaturas de interesse. (b) Calcule $\Delta S°$ e $\Delta H°$ da reação de célula $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ Hg(l) + 2\ H^+(aq) + 2\ Cl^-(aq)$, sabendo que $E° = +0,2699$ V, em 293 K, e +0,2669, em 303 K.

13.115 Uma célula de concentração de prata foi construída com o eletrólito em ambos os eletrodos sendo inicialmente igual a 0,10 M de $AgNO_3(aq)$ em 25°C. O eletrólito em um dos eletrodos foi diluído cinco vezes por um fator de 10 e o potencial foi medido a cada vez. (a) Faça um gráfico do potencial desta célula em função de $\ln[Ag^+]_{ânodo}$. (b) Calcule o valor da inclinação da linha. A que termo da equação de Nernst esse valor corresponde? O valor que você determinou a partir do gráfico é coerente com os valores que você determinaria a partir dos valores daquele termo? Se não for coerente, calcule seu erro percentual. (c) Qual é o valor do intercepto? A que termo da equação de Nernst esse valor corresponde?

13.116 Examine a eletrodeposição do cátion +1 de um metal, a partir de uma solução de concentração desconhecida, de acordo com a meia-reação $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$, com potencial padrão $E°$. Quando a semicélula é ligada a uma semicélula de oxidação apropriada, e a corrente passa, o cátion M^+ começa a se depositar no potencial E_1. A que valor (E_2) deve ser ajustado o potencial aplicado, relativamente a E_1, se 99,99% do metal deve ser removido da solução?

13.117 Use somente os dados do Apêndice 2B e calcule a constante de acidez de HBrO.

13.118 Os valores absolutos dos potenciais padrão de dois metais M e X foram determinados e são

(1) $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$ $|E°| = 0,25$ V

(2) $X^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow X(s)$ $|E°| = 0,65$ V

Quando os dois eletrodos são ligados, a corrente flui de M para X no circuito externo. Quando o eletrodo que corresponde à meia-reação 1 é ligado ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), a corrente flui de M para EPH. (a) Quais são os sinais de $E°$ das

duas meias-reações? (b) Qual é o potencial-padrão da célula construída com esses dois eletrodos?

13.119 Uma solução de Na_2SO_4 em água sofreu eletrólise por 30 min, 25 mL de oxigênio foram coletados no anodo sobre água, em 22°C e pressão total de 722 Torr. Determine a corrente que foi usada para produzir o gás. Consulte a Tabela 9.3 para obter a pressão de vapor da água.

13.120 Uma solução de salmoura sofreu eletrólise por uma corrente de 2,0 A. Quanto tempo é necessário para coletar 20,0 L de gás cloro sobre água, em 20°C e pressão total de 770 Torr? Imagine que a água já está saturada com cloro e não aumenta a concentração do gás. Consulte a Tabela 9.3 para obter a pressão de vapor da água.

Ligações com a química

13.121 Muitas reações biológicas importantes envolvem transferência de elétrons. Como o pH dos fluidos corporais está próximo de 7, o "potencial biológico padrão" de um eletrodo, E^*, é medido em pH = 7.

(a) Calcule o potencial biológico padrão para (i) a redução de íons hidrogênio a gás hidrogênio; (ii) a redução de íons nitrato ao gás NO.

(b) Calcule o potencial biológico padrão, E^*, para a redução da biomolécula NAD^+ a NADH em água. A meia-reação de redução em condições termodinâmicas padrão é $NAD^+(aq) + H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow NADH(aq)$, com $E° = -0{,}099$ V.

(c) O íon piruvato, $CH_3C(=O)CO_2^-$, forma-se durante o metabolismo da glicose no sangue. O íon tem uma cadeia com três átomos de carbono. O átomo de carbono central está em ligação dupla com um oxigênio e um dos átomos de carbono do extremo da cadeia liga-se a dois átomos de oxigênio para formar um grupo carboxilato. Desenhe a estrutura de Lewis do íon piruvato e estabeleça o esquema de hibridação de cada átomo de carbono.

(d) O íon lactato tem estrutura semelhante à do íon piruvato, exceto que agora o átomo de carbono central liga-se a um grupo -OH: $CH_3CH(OH)CO_2^-$. Desenhe a estrutura de Lewis do íon piruvato e estabeleça o esquema de hibridação do átomo de carbono central.

(e) Durante exercícios físicos, o íon piruvato converte-se a íon lactato no corpo por acoplamento à meia-reação do NADH dada na parte (b). No caso da meia-reação piruvato + 2 H^+ + 2 e^- $\longrightarrow$ lactato, $E° = -0{,}190$ V. Escreva a reação de célula da reação espontânea que ocorre entre esses dois pares biológicos e calcule E^* e $E°$ para a reação total.

(f) Calcule a energia livre de Gibbs de reação padrão da reação da parte (e).

(g) Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C, da reação total da parte (e).

Cinética Química

Quais são as idéias importantes? As velocidades das reações químicas podem ser descritas por expressões simples que nos permitem predizer a composição de uma mistura de reação em qualquer ponto durante a progressão da reação. Essas expressões também sugerem as etapas pelas quais as reações ocorrem.

Por que precisamos estudar este assunto? A cinética química nos oferece ferramentas para estudar as velocidades das reações químicas em nível macroscópico e em nível atômico. Em nível atômico, a cinética química permite a compreensão da natureza e dos mecanismos das reações químicas. Em nível macroscópico, as informações da cinética química permitem a modelagem de sistemas complexos, como os que acontecem no corpo humano e na atmosfera. O desenvolvimento de catalisadores, substâncias que aceleram as reações químicas, é um ramo da cinética química crucial para a indústria química, na solução de problemas muito importantes, como a fome no mundo e o desenvolvimento de novos combustíveis.

O que devemos saber para entender o capítulo? Seria útil rever o modelo cinético dos gases (Seção 4.10) e as constantes de equilíbrio (Seção 10.2).

Nos quatro capítulos precedentes, usamos a termodinâmica para predizer a direção espontânea e a extensão de uma mudança química. A termodinâmica, porém, não nos diz com que velocidade a reação ocorre. Vimos que algumas reações termodinamicamente espontâneas – como a decomposição do benzeno em carbono e hidrogênio – parecem não ocorrer, enquanto outras – como as reações de transferência de prótons – atingem o equilíbrio muito rapidamente. Neste capítulo, examinaremos os detalhes da progressão das reações, o que determina suas velocidades e como controlá-las. O estudo das velocidades das reações químicas é chamado de **cinética química**. Ao estudar a termodinâmica, levamos em conta apenas os estados inicial e final (a origem e o destino) de um processo químico e ignoramos o que acontece entre eles (o caminho com todos os seus obstáculos). Na cinética química, estamos interessados no percurso em si – os detalhes das mudanças que os átomos e moléculas sofrem durante as reações e as velocidades de cada etapa.

Este capítulo começa pelo estudo da determinação experimental das velocidades das reações e de como sua dependência da concentração é resumida de forma simples nas expressões conhecidas como *leis de velocidade*. Veremos, então, como usar as leis de velocidade para predizer as concentrações dos reagentes e produtos de uma reação em qualquer etapa e esclarecer como essas reações ocorrem. Por fim, veremos como as substâncias conhecidas como catalisadores aceleram as reações e controlam os processos biológicos.

VELOCIDADES DE REAÇÃO

O que queremos dizer por "velocidade" de uma reação química? Informalmente, sabemos que uma reação é rápida quando os produtos são formados quase instantaneamente, como acontece em uma reação de precipitação ou em uma explosão (Fig. 14.1). Dizemos que uma reação é lenta quando os produtos levam um longo intervalo de tempo para se formar, como acontece na corrosão ou na decomposição de materiais orgânicos (Fig. 14.2). Nossa primeira tarefa é estabelecer uma definição precisa, quantitativa, da velocidade de uma reação química.

14.1 Concentração e velocidade de reação

No dia a dia, a velocidade é definida como a mudança do valor de uma propriedade dividida pelo tempo que ela leva para ocorrer. Por exemplo, a velocidade de um automóvel, isto é, a velocidade da mudança de posição, é definida como a distância percorrida dividida pelo tempo gasto. Obteremos a *velocidade média* se dividirmos a distância total do percurso pelo tempo gasto para cobri-lo. Obteremos a *velocidade instantânea* ao lermos o

FIGURA 14.1 As reações acontecem em velocidades muito diferentes. Algumas, como as explosões de dinamite, são muito rápidas. Cargas foram colocadas para demolir este prédio antigo. A reação química de cada explosão termina em uma fração de segundo. Os gases produzidos se expandem mais lentamente.

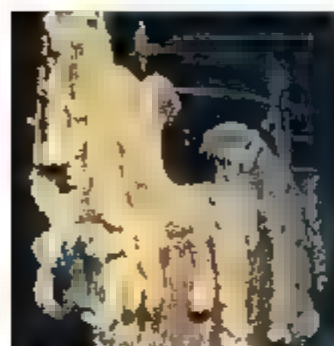



FIGURA 14.2 Algumas reações são muito lentas. É o caso da acumulação dos produtos da corrosão da proa do Titanic no leito frio do Oceano Atlântico.

velocímetro a qualquer momento durante o percurso. Em química, queremos saber quão rapidamente os reagentes são consumidos ou os produtos são formados. Definimos a **velocidade de reação** como a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos dividida pelo tempo que a mudança leva para ocorrer. Como a velocidade pode mudar com o tempo, definimos a **velocidade média da reação** como a variação da concentração molar de um reagente, R, $\Delta[R] = [R]_{t_2} - [R]_{t_1}$, durante o intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\text{Velocidade média do consumo de R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \qquad (1a)^*$$

Como os reagentes são consumidos em uma reação, a concentração molar de R decresce com o tempo e $\Delta[R]$ é negativo. O sinal negativo da Eq. 1a torna a velocidade positiva, que é a convenção normal da cinética química. Se seguirmos a concentração de um produto P, expressaremos a velocidade como:

$$\text{Velocidade média da formação de P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (1b)^*$$

Nesta expressão, $\Delta[P]$ é a variação da concentração molar de P no intervalo Δt; ela é uma quantidade positiva, porque o produto se forma com o tempo.

Uma nota em boa prática Em cinética química, os colchetes representam a concentração molar, com as unidades $mol \cdot L^{-1}$ subentendidas.

EXEMPLO 14.1

Cálculo da velocidade média de uma reação

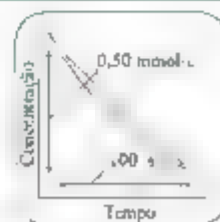
Suponha que estamos estudando a reação $2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ e que descobrimos que no intervalo de 100. s a concentração de HI decresceu de 4,00 $mmol \cdot L^{-1}$ para 3,50 $mmol \cdot L^{-1}$. Qual é a velocidade média da reação?

PLANEJE Substitua os dados na Eq. 1a.

RESOLVA

De Velocidade média do consumo de $R = -\Delta[R]/\Delta t$

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de HI} = -\frac{(3{,}50 - 4{,}00)(\text{mmol HI}) \cdot L^{-1}}{100.\ s}$$

$$= 5{,}0 \times 10^{-3}\ (\text{mmol HI}) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

No gráfico, a inclinação da reta (linha azul) dá a velocidade média.

Uma nota em boa prática É melhor usar múltiplos de unidades que minimizem as potências de 10 explícitas. Neste caso, como 10^{-3} mmol = 1 μmol, seria boa prática apresentar o resultado como 5,0 (μmol HI)·$L^{-1} \cdot s^{-1}$.

Teste 14.1A A reação $2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$ foi conduzida em temperatura elevada e a concentração de HI decresceu de 6,00 mmol·L^{-1} para 4,20 mmol·L^{-1} em 200. s. Qual foi a velocidade média de reação?

[*Resposta:* 9,00 (μmol HI)·L^{-1}·s^{-1}]

Teste 14.1B A hemoglobina (Hb) transporta oxigênio em nosso organismo na forma de um complexo: $Hb(aq) + O_2(aq) \longrightarrow HbO_2(aq)$. Em uma solução de hemoglobina exposta ao oxigênio, a concentração de hemoglobina caiu de 1,2 nmol·L^{-1} (1 nmol = 10^{-9} mol) para 0,80 nmol·L^{-1} em 0,10 μs. Qual foi a velocidade média com que a hemoglobina reagiu com oxigênio naquela solução, em milimols por litro por microssegundo?

No Exemplo 14.1, usamos micromols por litro por segundo (μmol·L^{-1}·s^{-1}) para registrar a velocidade de reação, mas outras unidades de tempo (minutos ou horas) são comumente encontradas no caso de reações mais lentas. Note, também, que, quando registramos velocidades de reação, temos de ter cuidado em especificar a que espécie tal velocidade se refere, porque as espécies são produzidas ou consumidas em velocidades relacionadas à estequiometria da reação. Por exemplo, a velocidade de consumo de HI é duas vezes a velocidade de formação de H_2 na reação do Exemplo 14.1, porque duas moléculas de HI são usadas para formar uma molécula de H_2 e concluímos que

$$\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Para evitar as ambiguidades associadas com as várias maneiras de registrar uma velocidade de reação, podemos usar a velocidade média única de uma reação sem especificar a espécie. A **velocidade média única** da reação $a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$ é qualquer uma das quatro quantidades iguais seguintes:

$$\text{Velocidade média única de reação} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \qquad (2)$$

A divisão pelos coeficientes estequiométricos leva em conta as relações estequiométricas entre reagentes e produtos. Não é necessário especificar as espécies quando se usa a velocidade média única, porque o valor da velocidade é o mesmo para todas as espécies. Entretanto, note que a velocidade média única depende dos coeficientes usados na equação balanceada e a equação química tem de ser especificada quando se registra uma velocidade única.

Ponto para pensar: Como muda a velocidade única de uma reação se os coeficientes da equação química são dobrados?

Teste 14.2A A velocidade média da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$, durante um certo tempo, é registrada como 1,15 (mmol NH_3)·L^{-1}·h^{-1}. (a) Qual é a velocidade média, no mesmo período de tempo, em termos do desaparecimento de H_2? (b) Qual é a velocidade média única?

[*Resposta:* (a) 1,72 (mmol H_2)·L^{-1}·h^{-1}; (b) 0,575 mmol·L^{-1}·h^{-1}]

Teste 14.2B Examine a reação do Exemplo 14.1. Qual é (a) a velocidade média de formação de I_2 na mesma reação e (b) a velocidade média única, ambas no mesmo período de tempo?

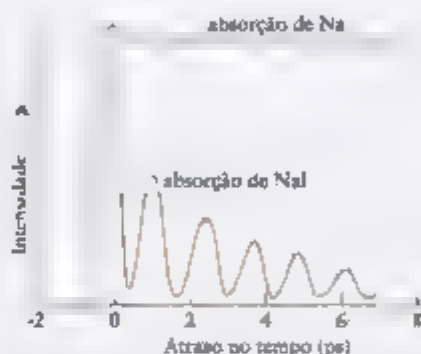
A técnica experimental usada para medir uma velocidade de reação depende da rapidez da reação. Algumas reações biologicamente importantes, como o crescimento dos cabelos, podem demorar semanas para mostrar mudanças significativas, mas outras reações, como a explosão da nitroglicerina, são muito rápidas. Técnicas especiais têm de ser usadas quando a reação é muito rápida e se completa em poucos segundos. Há dois aspectos a considerar. O primeiro é começar a reação em um momento muito preciso. O segundo é determinar a concentração em tempos muito precisos após o início da reação.

Algumas reações podem se iniciar com um pulso de luz. Como os *lasers* podem produzir pulsos curtos de duração muito precisa, eles são muito usados para estudar as velocidades dessas reações. A espectrometria — a determinação das concentrações pela medida da absorção de luz (veja a Técnica Principal 2, que segue o Capítulo 3) — pode responder muito rapidamente a mudanças de concentrações e é usada, com frequência, em associação

QUADRO 14.1 Como podemos saber... O que acontece com os átomos durante uma reação?

Os eventos que ocorrem com os átomos em uma reação química estão na escala de tempo de 1 femtossegundo (1 fs = 10^{-15} s). Este é o tempo que leva para uma ligação se esticar ou dobrar, e, talvez, quebrar. Se pudéssemos seguir os átomos nessa escala de tempo, poderíamos registrar em filme as mudanças que ocorrem nas moléculas que estão reagindo. O novo campo da *femtoquímica*, o estudo de processos muito rápidos, está próximo de nos levar à realização desse sonho. Os raios *laser* podem emitir pulsos de radiação eletromagnética muito intensos e muito curtos, e podem ser usados para estudar processos em escalas de tempo muito pequenas.

Até agora, no entanto, essa técnica só foi aplicada em reações muito simples. Por exemplo, é possível observar o par iônico Na^+I^- ao se decompor na fase gás em dois átomos separados, Na e I. No início, o íon sódio e o íon iodeto estão ligados pela atração de Coulomb das cargas opostas. O par é, então, atingido por um pulso de um femtossegundo de radiação de um *laser*. Este pulso excita um elétron do íon I^- para o íon Na^+, criando, assim, uma molécula NaI na qual os átomos estão em ligação covalente. A molécula tem muita energia e a distância de ligação varia com a oscilação dos átomos. Nesse momento, um segundo pulso de um femtossegundo atinge a molécula. A radiação do segundo pulso tem uma frequência que só pode ser absorvida pela molécula quando os átomos estiverem em uma determinada distância um do outro. Se o pulso é absorvido, sabemos que os átomos da molécula em vibração têm aquela separação internuclear determinada.

A ilustração mostra um resultado típico. A absorção atinge um máximo sempre que a distância da ligação Na—I volta ao valor no qual o segundo pulso está sintonizado. Os picos mostram que o átomo de sódio se afasta do átomo de iodo (correspondendo aos mínimos da curva), apenas para ser capturado (nos máximos) novamente. A separação dos máximos é de cerca de 1,3 ps, logo, o átomo de Na leva esse tempo para se afastar e ser recapturado pelo átomo de I. Podemos ver que a intensidade dos picos decresce progressivamente, mostrando que alguns átomos de Na escapam de seus companheiros, os átomos de I, em cada vibração. São necessários aproximadamente 10 movimentos para fora até que um átomo de Na escape com certeza. Quando o experimento é feito usando brometo de sódio, o átomo de sódio escapa após aproximadamente uma oscilação, mostrando que um átomo de Na pode escapar mais facilmente de um átomo de Br do que de um átomo de I.

Espectro de femtossegundo da molécula de NaI, em fase gás, que se dissocia em seus átomos. Um pico é observado no espectro inferior sempre que a distância da ligação do NaI atinge um determinado valor.

com um pulso de *laser*, para estudar reações muito rápidas. Por exemplo, suponha que estivéssemos estudando o efeito de um cloro-fluorocarboneto na concentração de ozônio, um gás azul. Poderíamos usar um espectrômetro para monitorar o comprimento da luz responsável pela cor do ozônio e calcular a concentração molar das moléculas de O_3 a partir da intensidade da absorção. Com o uso de *lasers* pulsados, os químicos podem estudar reações que se completam em menos de um picossegundo (1 ps = 10^{-12} s). Técnicas recentemente desenvolvidas permitem o estudo de reações que se completam após alguns femtossegundos (1 fs = 10^{-15} s, Quadro 14.1) e os químicos estão correntemente estudando processos que ocorrem em um attossegundo (1 as = 10^{-18} s). Nesta escala de tempo, os átomos quase não se movem e são surpreendidos no ato de reagir.

FIGURA 14.3 Em um experimento de fluxo interrompido, os êmbolos à esquerda empurram as soluções de reagentes para a câmara de reação, e a seringa de retenção interrompe o fluxo. O progresso da reação é acompanhado espectroscopicamente em função do tempo.

Reações que se iniciam pela mistura dos reagentes podem ser estudadas com a técnica de **fluxo interrompido**, em que as soluções dos reagentes são forçadas rapidamente para o interior de uma câmara de mistura e em milissegundos a formação de produtos é observada espectroscopicamente (Fig. 14.3). Esse procedimento é comumente usado para estudar reações de importância biológica.

A velocidade média de uma reação é a variação da concentração de uma espécie dividida pelo tempo que leva para que a mudança ocorra. A velocidade média única é a velocidade média dividida pelos coeficientes estequiométricos das espécies monitoradas. Técnicas espectroscópicas são muito usadas para estudar as velocidades de reação, particularmente em reações rápidas.

14.2 Velocidade instantânea de reação

A maior parte das reações desacelera à medida que os reagentes são consumidos. Para determinar a velocidade da reação em um determinado instante no decurso de uma reação, teríamos de fazer duas medidas de concentração muito próximas no tempo. Em outras palavras, para determinar a velocidade em um determinado instante traça-se a *tangente* no ponto correspondente do gráfico de concentração *versus* tempo (Fig. 14.4). A inclinação da tangente é chamada de **velocidade instantânea** da reação (Fig. 14.5).

Daqui em diante, quando falarmos de uma velocidade de reação, estaremos nos referindo sempre à velocidade instantânea. As definições das Eqs. 1 e 2 podem ser facilmente adaptadas para se referirem à velocidade instantânea de uma reação.

FIGURA 14.4 A velocidade de reação é a variação de concentração de um reagente (ou produto) dividida pelo intervalo de tempo em que a variação ocorre (a inclinação da linha AB, por exemplo). A velocidade instantânea é a inclinação da tangente da curva no momento de interesse.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para deduzir as expressões da velocidade instantânea de uma reação, é preciso fazer com que Δt seja muito pequeno para que t e $t + \Delta t$ estejam muito próximos. Determina-se a concentração de um reagente ou um produto nestes tempos e encontra-se a média usando a Eq. 1. Depois, diminui-se o intervalo e repete-se o cálculo. Podemos imaginar a continuação deste processo até que o intervalo Δt seja infinitamente pequeno (designado como dt) e a mudança de concentração molar do reagente R se torne infinitesimal (designada como d[R]). É possível, então, definir a velocidade instantânea como a razão

$$\text{Velocidade do consumo de R} = -\frac{d[R]}{dt}$$

Para um produto P, pode-se escrever

$$\text{Velocidade de formação de P} = \frac{d[P]}{dt}$$

Os termos d[R]/dt e d[P]/dt são as expressões matemáticas da inclinação da tangente traçada em uma curva, no momento de interesse. Do mesmo modo, a velocidade *instantânea* de uma reação é definida como na Eq. 2, porém com coeficientes diferenciais em lugar de $\Delta[R]/\Delta t$ e $\Delta[P]/\Delta t$:

$$\text{Velocidade de reação} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

Como é difícil traçar a olho nu uma tangente com exatidão, é melhor usar um computador para analisar os gráficos de concentração *versus* tempo. Um método muito melhor – que encontraremos na Seção 14.4 – é registrar as velocidades usando um procedimento que, embora baseado nestas definições, evita completamente o uso de tangentes.

FIGURA 14.5 Determinação da velocidade, em dois momentos diferentes de deterioração de penicilina que está sendo estocada. Note que a velocidade (a inclinação da curva) após 5 semanas é maior do que a velocidade após 10 semanas, quando menos penicilina está presente.

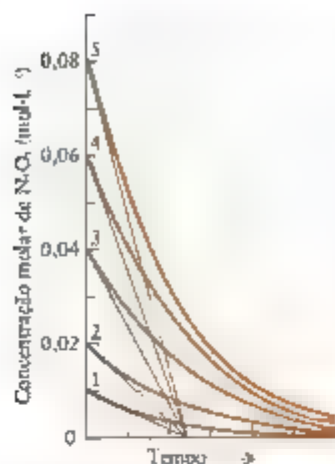



FIGURA 14.6 As curvas cor laranja mostram como a concentração de N_2O_5 varia com o tempo para cinco concentrações iniciais diferentes. A velocidade inicial do consumo de N_2O_5 pode ser obtida traçando-se a tangente (linha preta) de cada curva no começo da reação.

A velocidade instantânea de uma reação é a inclinação da tangente traçada no gráfico de concentração versus tempo no momento de interesse. Na maior parte das reações, a velocidade decresce à medida que a reação progride.

14.3 Leis de velocidade e ordem de reação

As tendências das velocidades de reações são comumente identificadas pelo exame da **velocidade inicial** da reação, a velocidade instantânea no início da reação (Fig. 14.6). A vantagem de usar a velocidade inicial é que a presença de produtos durante a reação pode afetar a velocidade e a interpretação dos resultados tornar-se muito complicada. Como não existem produtos no início da reação, é mais fácil encontrar as eventuais tendências produzidas pelos reagentes.

Suponha, por exemplo, que desejássemos medir diferentes quantidades de pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, sólido, em diferentes balões de mesmo volume, colocados em um banho de água, em 65°C, para vaporizar todo o sólido e, então, usar a espectrometria para monitorar as concentrações de reagentes e produtos em cada balão, durante a decomposição do N_2O_5.

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

Cada balão tem uma concentração inicial de N_2O_5 diferente. Determinamos a velocidade inicial da reação em cada balão traçando a tangente de cada curva em $t = 0$ (as linhas pretas da Fig. 14.6). Encontramos maiores velocidades iniciais de decomposição do vapor (tangentes mais inclinadas) nos balões em que as concentrações iniciais de N_2O_5 são maiores. Existe uma tendência nos dados? Um modo de descobrir isso é colocar em gráfico as velocidades iniciais contra a concentração e examinar o tipo de curva encontrado. Neste caso, a curva da velocidade inicial contra a concentração inicial de N_2O_5 é uma linha reta, o que nos diz que a velocidade inicial é proporcional à concentração inicial (Fig. 14.7).

$$\text{Velocidade inicial de consumo de } N_2O_5 \propto [N_2O_5]_{\text{inicial}}$$

Se introduzirmos uma constante k, podemos escrever esta proporcionalidade como uma igualdade:

$$\text{Velocidade inicial de consumo de } N_2O_5 = k \times [N_2O_5]_{\text{inicial}}$$

A constante k é chamada de **constante de velocidade** da reação e é característica da reação (diferentes reações têm diferentes constantes de velocidade) e da temperatura na qual a

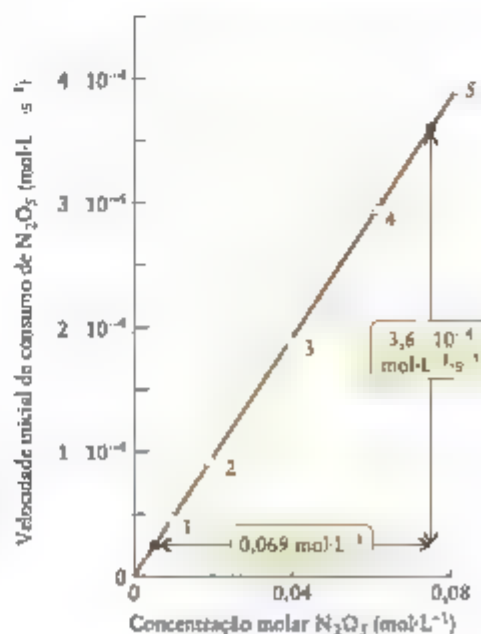



FIGURA 14.7 Este gráfico foi obtido usando-se as cinco velocidades iniciais da Figura 14.6, em função da concentração inicial de N_2O_5. A velocidade inicial é diretamente proporcional à concentração inicial. Este gráfico também mostra como calcular a inclinação da linha reta usando dois pontos.

TABELA 14.1 Leis de velocidade e constantes de velocidade

Reação	Lei de velocidade	Temperatura (K)*	Constante de velocidade
Fase gás			
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$	$k[H_2][I_2]$	500	$4{,}3 \times 10^{-7}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
		600	$4{,}4 \times 10^{-4}$
		700	$6{,}3 \times 10^{-2}$
		800	2,6
$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$	$k[HI]^2$	500	$6{,}4 \times 10^{-9}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
		600	$9{,}7 \times 10^{-6}$
		700	$1{,}8 \times 10^{-3}$
		800	$9{,}7 \times 10^{-2}$
$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$	$k[N_2O_5]$	298	$3{,}7 \times 10^{-5}$ s^{-1}
		318	$5{,}1 \times 10^{-4}$
		328	$1{,}7 \times 10^{-3}$
		338	$5{,}2 \times 10^{-3}$
$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$	$k[N_2O]$	100	0,76 s^{-1}
		1050	3,4
$2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$	$k[NO_2]^2$	573	0,54 L·mol^{-1}·s^{-1}
$C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3$	$k[C_2H_6]$	973	$5{,}5 \times 10^{-4}$ s^{-1}
ciclo-propano $\longrightarrow$ propeno	k[ciclo-propano]	773	$6{,}7 \times 10^{-4}$ s^{-1}
Solução em água			
$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$	$k[H^+][OH^-]$	298	$1{,}5 \times 10^{11}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$	$k[CH_3Br][OH^-]$	298	$2{,}8 \times 10^{-4}$ L·mol^{-1}·s^{-1}
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6$	$k[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]$	298	$1{,}8 \times 10^{-4}$ L·mol^{-1}·s^{-1}

Para a velocidade instantânea única.
*Três algarismos significativos.

reação ocorre. O valor experimental de k nesta reação, isto é, a inclinação da reta da Figura 14.7, é $5{,}2 \times 10^{-3}$ s^{-1}.

Vimos que a velocidade inicial da reação A é proporcional à concentração inicial de N_2O_5. Se seguirmos a velocidade da reação em um dos balões, veremos que, quando a concentração de N_2O_5 cai, a velocidade também cai. Mais especificamente, veremos que a velocidade em qualquer instante é proporcional à concentração do N_2O_5 que resta no balão naquele instante, com a mesma constante de proporcionalidade, k. Podemos concluir, portanto, que em *qualquer* estágio da reação, desde que os produtos não participarem da reação,

Velocidade de consumo de $N_2O_5 = k[N_2O_5]$

em que $[N_2O_5]$ é a concentração molar de N_2O_5 em qualquer momento. Esta equação é um exemplo de **lei de velocidade**, a expressão da velocidade instantânea de reação em termos da concentração de uma espécie em qualquer momento. Cada reação tem sua própria lei de velocidade, e a constante de velocidade k é independente da concentração (Tabela 14.1).

Outras reações têm leis de velocidade que podem depender da concentração dos reagentes de modo diferente. Se repetirmos as medidas para a reação

$$2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g) \qquad \text{(B)}$$

não encontraremos uma reta quando lançarmos em gráfico a velocidade *versus* a concentração de NO_2 (Fig. 14.8a). No entanto, o gráfico da velocidade em função do *quadrado* da concentração de NO_2 será uma linha reta (Fig. 14.8b). Este resultado mostra que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração e que, portanto, a velocidade em cada estágio da reação pode ser escrita como

Velocidade de consumo de $NO_2 = k[NO_2]^2$

A partir da inclinação da reta da Fig. 14.8b, $k = 0{,}54$ L·mol^{-1}·s^{-1}, em 300 °C.

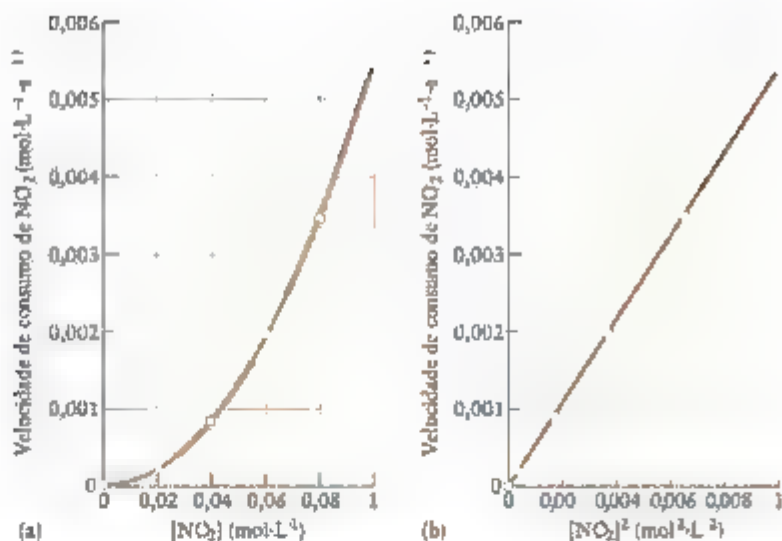



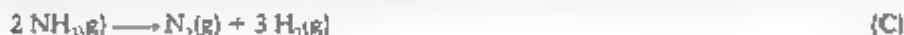
FIGURA 14.8 (a) Quando as velocidades iniciais de desaparecimento de NO_2 são lançadas em gráfico contra sua concentração, não se obtém uma reta. (b) No entanto, obtém-se uma reta quando as velocidades são lançadas em gráfico contra o quadrado da concentração, o que indica que a velocidade é diretamente proporcional ao quadrado da concentração

As leis de velocidade das reações de decomposição de N_2O_5 e NO_2 são diferentes, mas ambas têm a forma

$$\text{velocidade} = \text{constante} \times [\text{concentração}]^a \quad (3)$$

com $a = 1$ para a reação do N_2O_5 e $a = 2$ para a reação do NO_2. A decomposição do N_2O_5 é um exemplo de uma **reação de primeira ordem**, porque sua velocidade é proporcional a *primeira* potência da concentração (isto é, $a = 1$). A decomposição do NO_2 é um exemplo de uma **reação de segunda ordem**, porque sua velocidade é proporcional à *segunda* potência da concentração (isto é, $a = 2$). Se dobrarmos a concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem, a velocidade da reação dobra. Se dobrarmos a concentração de reagente em qualquer reação de segunda ordem, aumentamos a velocidade da reação por um fator de $2^2 = 4$.

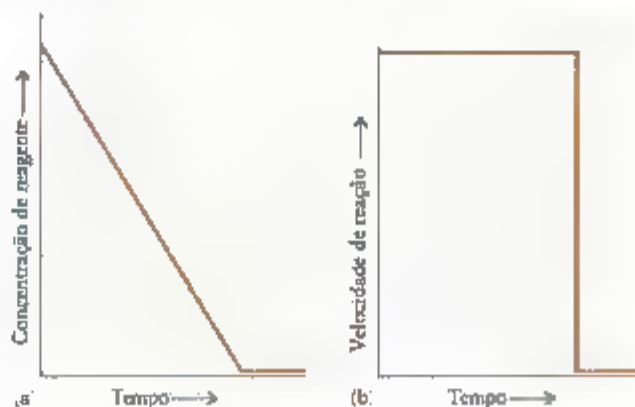
A maior parte das reações que vamos encontrar são de primeira ou de segunda ordem em cada reagente, mas algumas reações têm ordens diferentes (valores diferentes de a na Eq. 3). A amônia, por exemplo, decompõe-se em nitrogênio e hidrogênio em um fio de platina quente:

$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g) \quad (C)$$

Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido (Fig. 14.9). Sua lei de velocidade é, portanto,

$$\text{Velocidade de consumo de } NH_3 = k$$

As reações de ordem zero são assim chamadas porque velocidade $= k \times [\text{concentração}]^0 = k$

Esta decomposição é um exemplo de **reação de ordem zero**, uma reação em que a velocidade (enquanto houver reagente) não depende da concentração.

FIGURA 14.9 (a) A concentração do reagente em uma reação de ordem zero cai em velocidade constante até que o reagente se esgota. (b) A velocidade de uma reação de ordem zero independe da concentração do reagente e permanece constante até que todo o reagente tenha sido consumido, quando então cai abruptamente até zero.

Podemos resumir as leis de velocidade para as três ordens de reação mais comuns como:

Ordem em A	Lei de velocidade
0	Velocidade $= k$
1	Velocidade $= k[A]$
2	Velocidade $= k[A]^2$

A "Velocidade" em cada expressão é a velocidade instantânea e [A] é a concentração do reagente no instante de interesse. Um ponto muito importante é:

> A lei de velocidade de uma reação é determinada experimentalmente e não pode, em geral, ser obtida a partir da equação química da reação.

Por exemplo, a decomposição de N_2O_5, reação A, e a decomposição de NO_2, reação B, têm o coeficiente estequiométrico igual a 2 para o reagente, mas uma é de primeira ordem e a outra, de segunda ordem.

Muitas reações têm leis de velocidade que dependem das concentrações de mais de um reagente. Um exemplo é a reação redox entre íons persulfato e iodeto.

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3\,I^-(aq) \rightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \qquad \text{(D)}$$

A lei de velocidade desta reação é

$$\text{Velocidade de consumo de } S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Dizemos que a reação é de primeira ordem com respeito a $S_2O_8^{2-}$ (ou "em" $S_2O_8^{2-}$) e de primeira ordem em I^-. Dobrando a concentração do íon $S_2O_8^{2-}$ ou a concentração do íon I^-, a velocidade da reação dobra. Dobrando ambas as concentrações, a velocidade de reação quadruplica. Dizemos que a ordem *total* da reação é 2. Em geral, se

$$\text{Velocidade} = k[A]^a[B]^b \cdots \qquad (4)$$

então, a **ordem total** é a soma dos expoentes $a + b + \cdots$.

As unidades de k dependem da ordem total da reação e garantem que $k \times (\text{concentração})^a$ tenha as mesmas unidades da velocidade, concentração/tempo. Assim, quando a concentração está expressa em mols por litro e a velocidade, em $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$, as unidades de k são:

Ordem total:	1	2	3
Unidades de k:	s^{-1}	$L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	$L^2{\cdot}mol^{-2}{\cdot}s^{-1}$

e assim por diante. Se as concentrações dos reagentes são expressas como pressões parciais, em quilopascals e a velocidade em $kPa{\cdot}s^{-1}$, as unidades de k são:

Ordem total:	1	2	3
Unidades de k:	s^{-1}	$kPa^{-1}{\cdot}s^{-1}$	$kPa^{-2}{\cdot}s^{-1}$

Teste 14.3A Ao dobrarmos a concentração de NO, a velocidade da reação $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ aumenta 4 vezes. Ao dobrarmos as concentrações de NO e de O_2, a velocidade aumenta 8 vezes. Quais são (a) a ordem dos reagentes, (b) a ordem total da reação e (c) as unidades de k, se a velocidade for expressa em mols por litro por segundo?

[*Resposta:* (a) Segunda ordem em NO, primeira ordem em O_2; (b) terceira ordem no total; (c) $L^2{\cdot}mol^{-2}{\cdot}s^{-1}$]

Teste 14.3B Quando a concentração de 2-bromo-2-metil-propano, C_4H_9Br, dobra, a velocidade da reação $C_4H_9Br(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_4H_9OH(aq) + Br^-(aq)$ aumenta 2 vezes. Quando as concentrações de C_4H_9Br e OH^- dobram, o aumento da velocidade é o mesmo, isto é, um fator de 2. Quais são (a) a ordem dos reagentes, (b) a ordem total da reação e (c) as unidades de k, se a velocidade for expressa em mols por litro por segundo?

As leis de velocidade das reações são expressões empíricas estabelecidas experimentalmente e não devemos nos surpreender se elas não são números positivos inteiros. Por exemplo, as ordens podem ser números negativos, como em $(\text{concentração})^{-1}$, que corresponde à ordem -1. Como $[A]^{-1} = 1/[A]$, uma ordem negativa significa que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade. O aumento da concentração desta espécie, normalmente um produto, desacelera a reação, porque ela participa da reação inversa. Um exemplo é a decomposição do ozônio, O_3, na estratosfera:

$$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g) \qquad \text{(E)}$$

A lei de velocidade desta reação, determinada experimentalmente, é

$$\text{Velocidade} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]} = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$$

Note que uma lei de velocidade pode depender das concentrações dos produtos e dos reagentes.

Esta lei nos diz que a reação é mais lenta nas regiões da alta atmosfera em que as moléculas de O_2 são abundantes do que nas regiões em que elas são mais escassas. Veremos, adiante, que essa lei cinética permite compreender como a reação se processa.

Algumas reações podem ter ordens fracionárias. Por exemplo, a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na presença de platina,

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt} 2\,SO_3(g)$$

tem a lei de velocidade

$$\text{Velocidade} = k\frac{[SO_2]}{[SO_3]^{1/2}} = k[SO_2][SO_3]^{-1/2}$$

e a ordem total igual a $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. A presença de $[SO_3]$ no denominador significa que a reação sofre desaceleração quando a concentração de produto aumenta.

EXEMPLO 14.2

Determinação das ordens de reação e das leis de velocidade a partir de dados experimentais

Quatro experimentos foram realizados para descobrir como a velocidade inicial de consumo de íons BrO_3^- na reação $BrO_3^-(aq) + 5\,Br^-(aq) + 6\,H_3O^+(aq) \rightarrow 3\,Br_2(aq) + 9\,H_2O(l)$ varia quando as concentrações dos reagentes variam. (a) Use os dados experimentais da tabela a seguir para determinar a ordem da reação para cada reagente e a ordem total. (b) Escreva a lei de velocidade da reação e determine o valor de k.

	Concentração inicial ($mol \cdot L^{-1}$)			
Experimento	BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	**Velocidade inicial** (($mmol\ BrO_3^-$)$\cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,5
4	0,20	0,10	0,15	5,5

PLANEJE Suponha que a concentração de uma substância A aumenta e nenhuma outra concentração muda. A lei de velocidade geral, *velocidade* $= k[A]^a[B]^b\ldots$, diz que, se a concentração de A aumenta por um fator de f, a velocidade aumenta pelo fator f^a. Para isolar o efeito de cada substância, compare, se possível, os experimentos que diferem na concentração de uma substância de cada vez.

RESOLVA (a) *Ordem em* BrO_3^-: Compare os experimentos 1 e 2. Quando as demais concentrações não mudam, mas a concentração de BrO_3^- dobra, a velocidade também dobra ($f = 2$), logo $f^a = (2)^a = 2$. Portanto, $a = 1$ e a reação é de primeira ordem em BrO_3^-.

Ordem em Br^-: Compare os experimentos 1 e 3. Quando as demais concentrações não mudam mas a concentração de Br^- triplica ($f = 3,0$), a velocidade muda por um fator de $3,5/1,2 = 2,9$. Levando em conta o erro experimental, pode-se deduzir que $f^b = (3,0)^b = 3$ e a reação é de primeira ordem em Br^-.

Ordem em H_3O^+: Quando a concentração de íons hidrônio aumenta entre os experimentos 2 e 4 por um fator de 1,5 ($f = 1,5$), a velocidade aumenta por um fator de $\frac{5,5}{2,4} = 2,3$, quando as demais concentrações são constantes. Portanto, $f^c = (1,5)^c = 2,3$. Para resolver esta relação (e, em geral, $f^c = x$), tome os logaritmos de ambos os lados:

De $f^c = x$, $c \ln f = \ln x$, logo $c = (\ln x)/(\ln f)$,

$$c = \frac{\ln 2,3}{\ln 1,5} = 2,0$$

A reação é de segunda ordem em H_3O^+. Podemos verificar nosso resultado notando que $(1,5)^2 = 2,3$. A ordem total é $1 + 1 + 2 = 4$.

(b) A lei de velocidade é, portanto,

$$\text{Velocidade de consumo de } BrO_3^- = k[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2$$

Encontre k substituindo os valores obtidos para um dos experimentos, na lei de velocidade e calculando k. Por exemplo, usando o experimento 4, vemos que a velocidade de reação é 5,5 mmol·L^{-1}·s^{-1} = $5,5 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}·s^{-1}, logo, substituindo na lei de velocidade e resolvendo para k, temos

---

De k = (velocidade de consumo de BrO_3^-)/$[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2$,

$$k = \frac{5,5 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}}{(0,20\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0,10\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0,15\ \text{mol·L}^{-1})^2}$$

$$= [illegible]\ \text{L}^3\text{·mol}^{-3}\text{·s}^{-1}$$

Avalie O valor médio calculado de k, usando os quatro experimentos, é 12 L^3·mol^{-3}·s^{-1}.

Teste 14.4A A reação $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ ocorre quando a exaustão dos automóveis libera NO na atmosfera. Escreva a lei de velocidade do consumo de NO e determine o valor de k, sabendo que:

Experimento	Concentração inicial (mol·L^{-1}) NO	Concentração inicial (mol·L^{-1}) O_2	Velocidade inicial ((mol NO)·L^{-1}·s^{-1})
1	0,012	0,020	0,102
2	0,024	0,020	0,408
3	0,024	0,040	0,816

[*Resposta:* velocidade de consumo de NO = $k[NO]^2[O_2]$; usando o experimento 1, $k = 3,5 \times 10^4$ L^2·mol^{-2}·s^{-1}.]

Teste 14.4B O gás, muito tóxico, cloreto de carbonila, $COCl_2$ (fosgênio), é usado na síntese de muitos compostos orgânicos. Escreva a lei de velocidade e determine o valor de k da reação usada para produzir o cloreto de carbonila, $CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$, em uma determinada temperatura:

Experimento	Concentração inicial (mol·L^{-1}) CO	Concentração inicial (mol·L^{-1}) Cl_2	Velocidade inicial ((mol $COCl_2$)·L^{-1}·s^{-1})
1	0,12	0,20	0,121
2	0,24	0,20	0,241
3	0,24	0,40	0,682

Sugestão: Uma das ordens é fracionária.

A ordem de uma reação é a potência à qual a concentração da espécie está elevada na equação da velocidade. A ordem total é a soma das ordens das espécies.

CONCENTRAÇÃO E TEMPO

Precisamos saber, com frequência, como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Por exemplo, quanto tempo leva para um poluente se decompor? Que quantidade do combustível alternativo metanol pode ser produzida em uma hora em um processo industrial a partir do carvão? Quanto de penicilina sobrará em uma formulação após 6 meses? Essas questões podem ser respondidas com o auxílio de fórmulas derivadas das leis de velocidade das reações medidas experimentalmente. Uma **lei de velocidade integrada** dá a concentração de reagentes ou produtos em qualquer instante após o início da reação. Encontrar a lei de velocidade integrada a partir da lei de velocidade é muito semelhante a calcular a distância que um carro viajou, quando a velocidade em cada momento do percurso é conhecida.

A lei de velocidade integrada de uma reação de ordem zero é muito fácil de obter. Como a velocidade é constante (em k), a diferença das concentrações de um reagente entre o valor inicial, $[A]_0$, e o instante de interesse é proporcional ao tempo da reação, e podemos escrever

$$[A]_0 - [A] = kt \text{ ou } [A] = [A]_0 - kt$$

A Fig. 14.9a mostra que o gráfico de concentração contra o tempo é uma linha reta de inclinação $-k$. A reação termina quando $t = [A]_0/k$, porque nesse ponto todo o reagente foi consumido ($[A] = 0$).

Nas próximas duas seções, examinaremos as leis de primeira e segunda ordem, mas as técnicas usadas também podem ser aplicadas a outras ordens.

14.4 Leis de velocidade integradas de primeira ordem

Nosso objetivo é encontrar uma expressão para a concentração de um reagente A no instante t, sabendo que a concentração molar inicial de A é $[A]_0$ e que a reação é de primeira ordem em A.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para determinar a concentração de um reagente A em uma reação de primeira ordem em qualquer instante após o começo da reação, temos de escrever a lei de velocidade para o consumo de A, na forma

$$\text{Velocidade de consumo de A} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Como a velocidade instantânea é a derivada da concentração em relação ao tempo, podemos usar as técnicas do cálculo integral para encontrar a variação de [A] em função do tempo. Primeiro, dividimos ambos os lados por [A] e multiplicamos por $-dt$:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k\,dt$$

Em seguida, integramos ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o instante de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt = -kt$$

Para calcular a integral à esquerda, usamos a expressão padrão

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

para obter

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = (\ln [A]_t + \text{constante}) - (\ln [A]_0 + \text{constante})$$

$$= \ln [A]_t - \ln [A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

Concluímos que

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Quando tomamos os antilogaritmos (naturais) de ambos os lados, temos $[A]_t/[A]_0 = e^{-kt}$, e, portanto,

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

As duas equações que derivamos,

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad (5a)^*$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \qquad (5b)^*$$

são duas formas da lei de velocidade integrada de uma reação de primeira ordem. A Fig. 14.10 mostra a variação da concentração com o tempo predita pela Eq. 5b. Esse comportamento é chamado de **decaimento exponencial**. A variação de concentração é inicialmente rápida e torna-se mais lenta à medida que o reagente é consumido. Podemos usar a lei de velocidade integrada para determinar as concentrações de reagentes e produtos em instantes diferentes, após o início da reação.

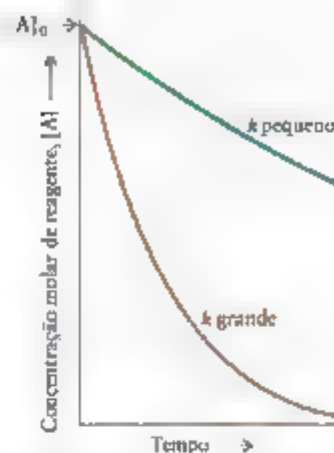



FIGURA 14.10 O gráfico da concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem tem decaimento exponencial, como vemos aqui. Quanto maior for a constante de velocidade, mais rápido é o decaimento a partir da mesma concentração inicial.

EXEMPLO 14.3

Cálculo da concentração a partir da lei de velocidade integrada de primeira ordem

Que concentração de N_2O_5 permanece 10,0 min (600. s) após o início da decomposição (reação A), em 65°C, sabendo que a concentração inicial era 0,040 mol·L⁻¹? Veja a Tabela 14.1 para a lei de velocidade.

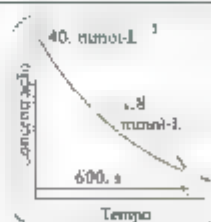
Antecipe Como o reagente se decompõe com o tempo, devemos esperar uma concentração inferior ao valor inicial, mas, para saber o quanto, devemos efetuar o cálculo.

PLANEJE Primeiro identifique a ordem da reação. Se a reação é de primeira ordem no reagente especificado, use a forma exponencial da lei de velocidade de primeira ordem (Eq. 5b) para encontrar a nova concentração do reagente.

RESOLVA

A reação e a lei de velocidade são

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

Velocidade de decomposição de $N_2O_5 = k[N_2O_5]$, com $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Portanto, a reação é de primeira ordem em N_2O_5.

De $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$,

$$[N_2O_5]_t = (0{,}040\ mol\cdot L^{-1}) \times e^{-(5{,}2\times10^{-3}\ s^{-1})\times(600.\ s)}$$
$$= 0{,}0018\ mol\cdot L^{-1}$$

Avalie Podemos concluir que após 600. s, a concentração de N_2O_5 terá caído do valor inicial 0,040 mol·L⁻¹ para 0,0018 mol·L⁻¹ (1,8 mmol·L⁻¹).

Teste 14.5A A lei de velocidade para a decomposição $2\,N_2O(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$ é Velocidade de decomposição de $N_2O = k[N_2O]$. Calcule a concentração de N_2O que permanece após 100. ms, em 780°C, sabendo que a concentração inicial de N_2O era 0,20 mol·L⁻¹ e $k = 3{,}4\ s^{-1}$.

[*Resposta:* 0,14 mol·L⁻¹]

Continua →

1 Ciclo-propano, C_3H_6

2 Propeno, C_3H_6

Mencionamos, na Seção 14.2, que existe uma maneira melhor de determinar as constantes de velocidade do que tentar traçar tangentes às curvas, é esta.

Teste 14.5B Calcule a concentração de ciclo-propano, C_3H_6 (1), que permanece na isomerização de primeira ordem ao isômero propeno (2): $C_3H_6(g) \longrightarrow CH_3-CH=CH_2(g)$, após 200 s, em 773 K, sabendo que a concentração inicial de C_3H_6 era 0,100 mol·L^{-1} e $k = 6,7 \times 10^{-4}$ s^{-1}. A lei de velocidade é Velocidade de decomposição de $C_3H_6 = k[C_3H_6]$.

Uma aplicação importante da lei de velocidade integrada é a confirmação de que uma reação é efetivamente de primeira ordem e a medida da constante de velocidade. A partir da Eq. 5a, podemos escrever

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt \quad (6)$$

Essa expressão tem a forma da equação de uma reta (veja o Apêndice 1E):

$$y = \text{intercepto} + \text{inclinação} \times x$$

Portanto, se lançarmos em gráfico ln[A], em função de t, deveríamos obter uma reta de inclinação $-k$ e intercepto $[A]_0$.

EXEMPLO 14.4 Medida da constante de velocidade

Quando o ciclo-propano (C_3H_6, veja 1) é aquecido em 500 °C (773 K), ele se transforma no isômero propeno (veja 2). Os dados da tabela mostram as concentrações de ciclo-propano medidas em vários instantes diferentes, após o início da reação. Confirme que a reação é de primeira ordem em C_3H_6 e calcule a constante de velocidade.

t (min)	0	5	10	15
$[C_3H_6]_t$ (mol·L^{-1})	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$0,83 \times 10^{-3}$

PLANEJE É preciso lançar em gráfico o logaritmo natural da concentração do reagente em função de t. Se obtivermos uma reta, a reação é de primeira ordem e a inclinação do gráfico é $-k$. Se não obtivermos uma reta, a reação não é linear no reagente especificado. Poderíamos usar um programa de computador para fazer o gráfico.

RESOLVA Para lançar em gráfico, comece por montar a seguinte tabela.

t (min)	0	5	10	15
$\ln [C_3H_6]_t$	−6,50	−6,69	−6,91	−7,09

Os pontos estão no gráfico da Fig. 14.10. O gráfico é uma reta e confirma que a reação é de primeira ordem em ciclo-propano. Quando usamos os pontos A e B do gráfico, a inclinação da reta é

$$\text{Inclinação} = \frac{(-7,02) - (-6,56)}{(13,3 - 1,7)\ \text{min}} = -0,040\ \text{min}^{-1}$$

Portanto, como $k = -$inclinação, $k = 0,040$ min^{-1}.

Avalie O valor calculado é equivalente a $k = 6,7 \times 10^{-4}$ s^{-1}, o valor encontrado na Tabela 14.1.

Uma nota em boa prática Determine, sempre, as unidades apropriadas de k e as inclua.

Teste 14.6A Alguns dados da decomposição de N_2O_5, em 25°C, são

t (min)	0	200	400
$[N_2O_5]$ (mol·L^{-1})	$15,0 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$
t (min)	600	800	1000
$[N_2O_5]$ (mol·L^{-1})	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$

Confirme que a reação é de primeira ordem e determine o valor de k da reação $N_2O_5(g) \longrightarrow$ produtos.

[*Resposta:* O gráfico de $\ln[N_2O_5]$ contra o tempo é linear, portanto a reação é de primeira ordem; $k = 2,2 \times 10^{-3}$ min^{-1}.]

FIGURA 14.11 Podemos testar se uma reação é de primeira ordem lançando em gráfico o logaritmo natural da concentração do reagente contra o tempo. O gráfico é linear se a reação for de primeira ordem. A inclinação da reta, calculada aqui para o sistema do Exemplo 14.4, usando os pontos A e B, é igual ao valor negativo da constante de velocidade.

Teste 14.6B O azometano, $CH_3N_2CH_3$, decompõe-se nos gases etano e nitrogênio na reação $CH_3N_2CH_3(g) \longrightarrow CH_3CH_3(g) + N_2(g)$. A reação foi acompanhada, em 460. K, pela medida da pressão parcial do azometano em vários instantes:

t (s)	0.	1000.	2000.	3000.	4000.
$P_{CH_3N_2CH_3}$ (Torr)	$8{,}20 \times 10^{-2}$	$5{,}72 \times 10^{-2}$	$3{,}99 \times 10^{-2}$	$2{,}78 \times 10^{-2}$	$1{,}94 \times 10^{-2}$

Confirme que a reação é de primeira ordem, na forma *velocidade* = kP, em que P é a pressão parcial do azometano, e determine o valor de k.

EXEMPLO 14.5

Cálculo do tempo necessário para que uma concentração mude de certo valor

Uma amostra de N_2O_5 entra em decomposição como na reação A, $2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$. Qual é o tempo necessário para que a concentração de N_2O_5 caia de 20. mmol·L^{-1} para 2,0 mmol·L^{-1}, em 65°C? Use os dados da Tabela 14.1

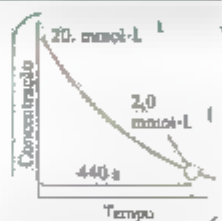
PLANEJE Decida, com base na Seção 14.3 ou na Tabela 14.1, a ordem da decomposição do N_2O_5. Se for de primeira ordem, rearranje a Eq. 5a para uma equação em t em termos das concentrações dadas. Substitua os valores numéricos da velocidade de reação e os dados de concentração e obtenha t.

RESOLVA A reação é de primeira ordem, com $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$, em 65°C (338 K). Portanto,

De $\ln([A]_t/[A]_0) = -kt$ rearranjado a

$$t = (1/k)\ln([A]_0/[A]_t),$$

$$t = \frac{1}{5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}} \ln \frac{20.\ mmol \cdot L^{-1}}{2{,}0\ mmol \cdot L^{-1}}$$

$$= 4{,}4 \times 10^2\ s$$

Teste 14.7A Qual é o tempo necessário para que a concentração decresça até 1,0% do valor inicial em uma reação de primeira ordem, da forma A ⟶ produtos, com $k = 1{,}0\ s^{-1}$?

[*Resposta*: 4,6 s]

Teste 14.7B O ciclo-propano sofre isomerização a propeno em um processo de primeira ordem. Qual é o tempo necessário para que a concentração de ciclo-propano decresça de 1,0 mol·L^{-1} para 0,0050 mol·L^{-1}, em 500.°C? Use os dados da Tabela 14.1.

Vimos que algumas leis de velocidade dependem da concentração de mais de uma espécie. A oxidação de íons iodeto pelos íons persulfato (reação D), por exemplo, segue a lei de velocidade

$$\text{Velocidade de consumo de } S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Nestes casos podemos simplificar a análise fazendo com que uma espécie fique efetivamente na mesma concentração durante a reação e possa ser tratada como constante. Um modo de fazer isto é começar com íons persulfato em uma concentração tão alta que praticamente não muda durante a reação. Por exemplo, poderíamos usar uma concentração de íons persulfato 100 vezes maior do que a concentração de íons iodeto e, assim, após a oxidação de todos os íons iodeto, a concentração de persulfato seria quase igual à do começo da reação. Então, como $[S_2O_8^{2-}]$ é praticamente constante, poderíamos escrever a lei de velocidade como

$$\text{Velocidade de consumo de } S_2O_8^{2-} = k'[I^-]$$

em que $k' = k[S_2O_8^{2-}]$ é uma outra constante. Transformamos a reação de segunda ordem em uma **reação de pseudoprimeira ordem**, isto é, uma reação que é efetivamente de

primeira ordem. Uma lei de velocidade de uma reação de pseudoprimeira ordem é muito mais fácil de analisar do que a lei de velocidade verdadeira, porque sua velocidade depende somente de uma substância, e a variação da concentração de iodeto, com o tempo, pode ser tratada como uma verdadeira reação de primeira ordem. Conhecendo a concentração de $S_2O_8^{2-}$ que usamos no experimento, podemos deduzir o valor de k a partir de $k = k'/[S_2O_8^{2-}]$.

Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo. Para verificar se uma reação é de primeira ordem, lance em gráfico o logaritmo natural da concentração em função do tempo e espere uma linha reta. A inclinação da reta é $-k$.

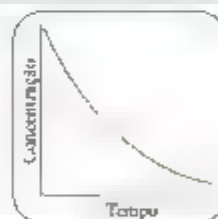
14.5 Meia-vida de reações de primeira ordem

A **meia-vida**, $t_{1/2}$, de uma substância é o tempo necessário para que sua concentração caia à metade do valor inicial. O conhecimento das meias-vidas de poluentes como os cloro-flúor-carbonetos é importante para avaliar seu impacto ambiental. Se suas meias-vidas são curtas, eles podem não sobreviver o suficiente para atingir a estratosfera, onde poderiam destruir o ozônio. As meias-vidas são também importantes no planejamento de sistemas de armazenamento de materiais radioativos, porque o decaimento dos núcleos radioativos é um processo de primeira ordem (veja a Seção 17.7).

Já sabemos que, quanto maior for o valor de k, mais rápido é o desaparecimento de um reagente. Assim, devemos deduzir uma relação para uma reação de primeira ordem que mostre que, quanto maior for a constante de velocidade, menor será a meia-vida.

COMO FAZEMOS ISSO?

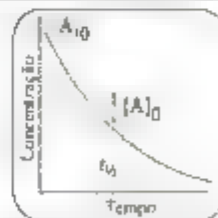
Para determinar a relação entre a velocidade de reação e sua meia-vida, temos de rearranjar a Eq. 5a a uma expressão que nos dê o tempo necessário para atingir uma determinada concentração:

De $\ln([A]_t/[A]_0) = -kt$,

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]_t}$$

Fazendo, agora, $t = t_{1/2}$ e $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0}$$

$$= \frac{1}{k}\ln 2$$

Note que a concentração inicial foi cancelada.

Mostramos que, para as reações de primeira ordem, a Velocidade de consumo de A $= k[A]$,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (7)^*$$

com $\ln 2 = 0{,}693$. Como antecipamos, quanto maior for o valor da constante de velocidade k, menor será a meia-vida da reação (Fig. 14.12). Note que a meia-vida de uma reação de primeira ordem só depende da constante de velocidade e não da concentração. Portanto, ela tem o mesmo valor em todos os estágios da reação: qualquer que seja a concentração do reagente em um dado momento, o mesmo tempo ($t_{1/2}$) é necessário para que aquela concentração caia à metade.

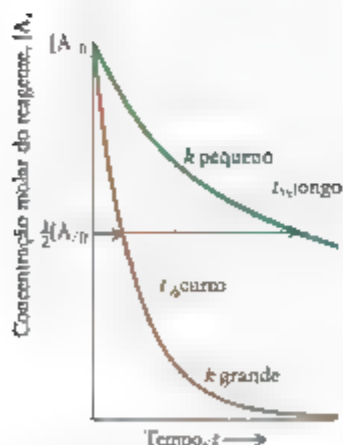



FIGURA 14.12 Variação da concentração do reagente em duas reações de primeira ordem colocadas no mesmo gráfico. Quando a constante de velocidade de primeira ordem é grande, a meia-vida de um reagente é curta, porque o decaimento exponencial da concentração do reagente é mais rápido.

EXEMPLO 14.6 Uso da meia-vida para calcular a quantidade de reagente que não reagiu

Em 1989, um adolescente em Ohio foi envenenado com vapor de mercúrio derramado. O nível de mercúrio determinado em sua urina, que é proporcional à sua concentração no organismo, foi de 1,54 $mg\cdot L^{-1}$. O mercúrio(II) é eliminado do organismo por um processo de primeira ordem que tem meia-vida de 6 dias (6 d). Qual seria a concentração de mercúrio(II) na urina do paciente, em miligramas por litro, após 30 dias (30 d), se medidas terapêuticas não fossem tomadas?

Antecipe Trinta dias são 5 meias-vidas, logo deveríamos esperar que a maior parte do mercúrio tivesse sido eliminada.

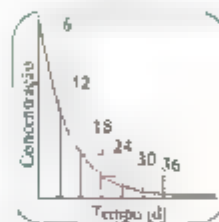
PLANEJE O nível de mercúrio(II) na urina pode ser predito a partir da lei de velocidade integrada de primeira ordem (Eq. 5b). Para usar esta equação, é necessário obter a constante de velocidade. Comece, portanto, por calcular a constante de velocidade a partir da meia-vida (Eq. 7) e substitua o resultado na Eq. 5b.

RESOLVA

De $t_{1/2} = (\ln 2)/k$ na forma $k = (\ln 2)/t_{1/2}$,

$$k = \frac{\ln 2}{6\ d} = \frac{\ln 2}{6}\ d^{-1}$$

De $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$,

$$[A]_{30\,d} = [A]_0 e^{-(\ln 2/6)\ d^{-1} \times (30\ d)}$$
$$= (1,54\ mg\cdot L^{-1})e^{-(\ln 2/6)\times 30}$$
$$= 0,05\ mg\cdot L^{-1}$$

Avalie A concentração de mercúrio(II) na urina é, portanto, 0,05 $mg\cdot L^{-1}$. Como esperado, trata-se de um valor muito pequeno.

Uma nota em boa prática: Observe que, como as funções exponenciais (e^x) são muito sensíveis ao valor de x, para evitar o arredondamento de erros, deixamos os cálculos numéricos para a etapa final.

Teste 14.8A Em 1972, trigo contaminado com metil-mercúrio foi liberado para consumo humano no Iraque, resultando em 459 mortes. A meia-vida do metil-mercúrio no organismo é 70. d. Quantos dias são necessários para que a quantidade de metil-mercúrio caia a 10.% do valor inicial após ingestão?

[***Resposta:*** 230 dias]

Teste 14.8B Descobriu-se que o solo, nas proximidades da instalação de processamento nuclear em Rocky Flats, no Colorado, Estados Unidos, estava contaminado com plutônio-239, radioativo, cuja meia-vida é 24 ka ($2,4 \times 10^4$ anos). A terra foi colocada em tambores para armazenamento. Quantos anos serão necessários para que a radioatividade caia a 20.% do seu valor inicial?

A concentração do reagente não aparece na Eq. 7: em uma reação de primeira ordem, a meia-vida independe da concentração inicial do reagente. Em outras palavras, ela é constante: não importa a concentração inicial, metade do reagente terá sido consumido no tempo dado pela Eq. 7. Segue-se que a concentração de A pode ser usada como a concentração "inicial" em qualquer momento da reação: se, em um determinado instante, a concentração de A é [A], então após o tempo $t_{1/2}$, a concentração terá caído a $\frac{1}{2}$[A]; após outro intervalo $t_{1/2}$, terá caído a $\frac{1}{4}$ e assim por diante (Fig. 14.13). Em geral, em qualquer estágio da reação, a concentração que permanece após n meias-vidas é $(\frac{1}{2})^n[A]_0$. No exemplo 14.6, por exemplo, como 30 dias correspondem a 5 meias-vidas, após aquele intervalo $[A]_{30\,d} = (\frac{1}{2})^5[A]_0$, ou $[A]_0/32$, que equivale a 3%, o mesmo resultado obtido no exemplo.

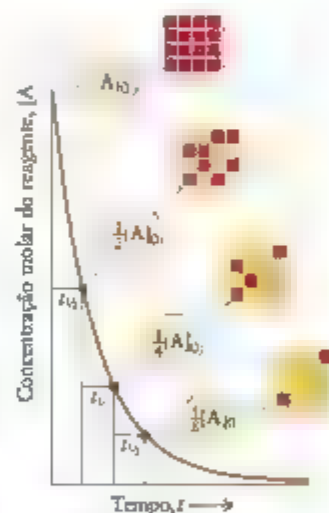



FIGURA 14.13 No caso das reações de primeira ordem, a meia-vida é a mesma seja qual for a concentração no início do período considerado. Assim, uma meia-vida é necessária para a concentração cair à metade da concentração inicial, duas meias-vidas para ela cair a um quarto da concentração inicial, três meias-vidas para ela cair a um oitavo, e assim por diante. As caixas representam a composição da mistura de reação no final de cada meia-vida. Os quadrados em vermelho representam o reagente A, os quadrados em amarelo representam o produto.

Teste 14.9A Calcule (a) o número de meias-vidas e (b) o tempo necessário para que a concentração de N_2O caia a 1/8 do seu valor inicial em uma decomposição de primeira ordem, em 1000. K. Consulte a Tabela 14.1 para a constante de velocidade.

[***Resposta:*** (a) 3 meias-vidas; (b) 2,7 s.]

Teste 14.9B Calcule (a) o número de meias-vidas e (b) o tempo necessário para que a concentração de C_2H_6 caia a 1/16 do seu valor inicial, quando ele se dissocia em radicais CH_3, em 973 K. Consulte a Tabela 14.1 para a constante de velocidade.

A meia-vida de uma reação de primeira ordem é característica da reação e não depende da concentração inicial. Ela é inversamente proporcional à constante de velocidade da reação.

14.6 Leis de velocidade integradas de segunda ordem

Vamos, agora, derivar a lei de velocidade integrada para as reações de segunda ordem cuja lei de velocidade é

$$\text{Velocidade de consumo de A} = k[\text{A}]^2$$

COMO FAZEMOS ISSO?

Para obter a lei de velocidade integrada de uma reação de segunda ordem, verificamos que a lei de velocidade é uma equação diferencial e a escrevemos como

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]^2$$

Após divisão por $[\text{A}]^2$ e multiplicação por $-dt$, a equação torna-se

$$-\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k\,dt$$

Para resolver essa equação, integramos entre os mesmos limites usados no caso da primeira ordem,

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k\int_0^t dt = -kt$$

Neste caso precisamos da integral

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{constante}$$

e escrevemos a integral da esquerda como

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = \left(-\frac{1}{[\text{A}]_t} + \text{constante}\right) - \left(-\frac{1}{[\text{A}]_0} + \text{constante}\right)$$

$$= \frac{1}{[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_t}$$

e obtemos

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt\text{, que pode ser rearranjada a } [\text{A}]_t = \frac{[\text{A}]_0}{1 + kt[\text{A}]_0}$$

As duas equações que derivamos são

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt \quad \text{(8a)*}$$

$$[\text{A}]_t = \frac{[\text{A}]_0}{1 + kt[\text{A}]_0} \quad \text{(8b)*}$$

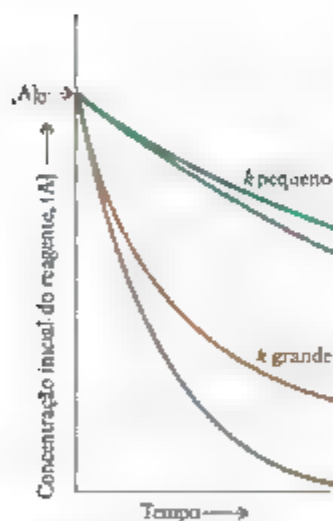



FIGURA 14.14 Formas características da dependência da concentração de reagente com o tempo durante uma reação de segunda ordem. Quanto maior for a constante de velocidade, maior é a dependência da velocidade da concentração do reagente. As linhas inferiores em cinza são as curvas para as reações de primeira ordem com as mesmas velocidades iniciais das reações de segunda ordem. Note como as concentrações das reações de segunda ordem caem muito menos rapidamente em tempos maiores do que as reações de primeira ordem.

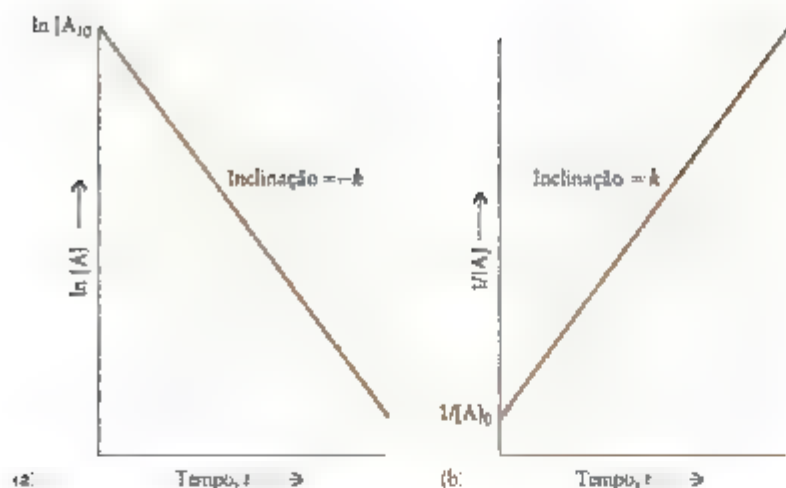



FIGURA 14.15 Gráficos que permitem a determinação da ordem de reação. (a) Se um gráfico de ln [A] contra o tempo é uma linha reta, a reação é de primeira ordem. (b) Se um gráfico de 1/[A] contra o tempo é uma linha reta, a reação é de segunda ordem.

A Figura 14.14 mostra o gráfico da Equação 8b. Vemos que a concentração do reagente decresce rapidamente no princípio e, depois, muda mais lentamente do que uma reação de primeira ordem com a mesma velocidade inicial. Essa desaceleração das reações de segunda ordem tem consequências ambientais importantes. Como muitos poluentes desaparecem por reações de segunda ordem, eles permanecem em concentrações baixas no ambiente por longos períodos. A Equação 8a pode ser escrita na forma de uma equação linear:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \overbrace{k}^{\text{inclinação}}\,t \qquad (8c)^*$$

Portanto, para determinar se uma reação é de segunda ordem em um reagente, podemos lançar em gráfico o inverso da concentração em função do tempo para ver se o resultado é uma linha reta. A inclinação da reta é igual a k (Fig. 14.15).

Como vimos, para as leis de velocidade de primeira e de segunda ordens, cada lei de velocidade integrada pode ser arranjada em uma equação que, quando em gráfico, aparece como uma linha reta, e a constante de velocidade pode ser obtida da inclinação da reta. A Tabela 14.2 resume as relações a serem usadas.

TABELA 14.2 Resumo das leis de velocidade

	Ordem da reação		
	0	1	2
Lei de velocidade	Velocidade = k	Velocidade = $k[A]$	Velocidade = $k[A]^2$
Lei de velocidade integrada	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$ $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Gráfico para determinar a ordem	$[A]_t$ vs. t; $[A]_0$; $-k$	$\ln [A]_t$ vs. t; $\ln [A]_0$; $-k$	$1/[A]_t$ vs. t; $1/[A]_0$; k
Inclinação da reta obtida	k	k	k
Meia-vida	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ (não utilizada)	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (não utilizada)

Uma reação de segunda ordem mantém concentrações baixas de reagente em tempos longos de reação. A meia-vida de uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente.

MECANISMOS DE REAÇÃO

Saber como uma reação ocorre em nível molecular responde muitas questões importantes. Por exemplo, o que controla a velocidade de formação da hélice dupla do DNA a partir das fitas individuais? Quais são os eventos moleculares que ocorrem na conversão de ozônio em oxigênio ou transformam a mistura de combustível e ar em dióxido de carbono e água, quando ela sofre ignição em um motor? Nas seções seguintes, veremos como usar a lei de velocidade de uma reação para ter acesso a esses eventos.

14.7 Reações elementares

Na Seção 14.3, enfatizamos que não podemos, em geral, escrever uma lei de velocidade a partir de uma equação química. A razão é que todas as reações, exceto as mais simples, são o resultado de várias e, às vezes, muitas etapas chamadas de **reações elementares**. Cada reação elementar descreve um evento distinto, com frequência, uma colisão de partículas. Para entender como uma reação se desenvolve, temos de propor um **mecanismo de reação**, isto é, uma sequência de reações elementares que descreva as modificações que acreditamos que ocorram à medida que os reagentes se transformam em produtos.

Embora vários mecanismos possam ser propostos para uma reação, medidas da velocidade podem ser usadas para eliminar alguns deles. Por exemplo, na decomposição do ozônio (reação E, Seção 14.3), $2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$, poderíamos imaginar que a reação ocorra de duas maneiras diferentes.

FIGURA 14.16 Representação de um mecanismo em uma etapa da decomposição do ozônio na atmosfera. Essa reação ocorre em uma única colisão bimolecular.

Mecanismo em uma etapa. Duas moléculas de O_3 colidem e rearranjam-se para formar três moléculas de O_2 (Fig. 14.16).

$$O_3 + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 + O_2$$

Mecanismo em duas etapas. Em uma primeira etapa, uma molécula de O_3 é energizada pela radiação solar e se dissocia em um átomo de O e uma molécula de O_2. Depois, em uma segunda etapa, o átomo O ataca outra molécula de O_3 para produzir mais duas moléculas de O_2 (Fig. 14.17).

Etapa 1 $O_3 \longrightarrow O_2 + O$
Etapa 2 $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$

FIGURA 14.17 Mecanismo alternativo em duas etapas da decomposição do ozônio. Na primeira etapa, uma molécula de ozônio energizada expulsa um átomo de oxigênio. Na segunda etapa, o átomo de oxigênio ataca outra molécula de ozônio.

O átomo de O, do segundo mecanismo, é um **intermediário de reação**, uma espécie que desempenha uma função na reação, mas que não aparece na equação química da reação total. Ela é produzida em uma etapa e consumida em uma etapa posterior. As duas equações das reações elementares são adicionadas para dar a reação total da reação.

Uma nota em boa prática: As reações químicas das etapas de reações elementares são escritas sem os símbolos de estado. Elas são diferentes da equação química total, que resume o comportamento do todo, porque elas mostram como átomos e as moléculas *isolados* tomam parte na reação. Não usamos coeficientes estequiométricos para reações elementares. Em vez disso, para enfatizar que estamos nos referindo a moléculas isoladas, escrevemos a fórmula tantas vezes quanto necessário.

Reações elementares são classificadas de acordo com sua molecularidade, o número de moléculas de reagentes, átomos ou íons que tomam parte em uma determinada reação. A equação da primeira etapa proposta no mecanismo em duas etapas da decomposição do ozônio ($O_3 \longrightarrow O_2 + O$) é um exemplo de **reação unimolecular**, porque apenas uma molécula de reagente está envolvida. Podemos imaginar uma molécula de ozônio que adquire energia da luz do sol e vibra tão intensamente que se despedaça. Na segunda etapa do mecanismo em duas etapas, o átomo de O produzido pela dissociação de O_3 ataca outra molécula de O_3 ($O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$). Essa reação elementar é um exemplo de **reação bimolecular**, porque duas espécies se encontram e reagem. A molecularidade de uma reação unimolecular é 1 e a de uma reação bimolecular é 2.

Qualquer reação direta que pode ocorrer é acompanhada, pelo menos em princípio, pela reação inversa correspondente. Assim, a decomposição unimolecular de O_3 na etapa 1 do mecanismo em duas etapas é acompanhada pela reação de formação

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

O inverso da reação da etapa 1 é bimolecular. Do mesmo modo, o ataque bimolecular de O a O_3 na etapa 2 é acompanhado pela reação inversa

$$O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$$

Essas duas últimas equações se somam para dar o inverso da equação total, $3\ O_2(g) \rightarrow 2\ O_3(g)$. As reações direta e inversa fornecem, em conjunto, um mecanismo para alcançar o equilíbrio dinâmico entre reagentes e produtos no processo total.

O inverso da reação elementar do mecanismo em uma etapa

$$O_2 + O_2 + O_2 \longrightarrow O_3 + O_3$$

Esta etapa é um exemplo de **reação termolecular**, uma reação elementar que requer a colisão simultânea de três moléculas. As reações termoleculares são muito pouco comuns, porque é muito pouco provável que ocorra a colisão simultânea de três moléculas em condições normais.

Teste 14.10A Qual é a molecularidade de cada reação elementar (a) $C_2N_2 \longrightarrow CN + CN$; (b) $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$?

[*Resposta:* (a) Unimolecular; (b) Bimolecular.]

Teste 14.10B Qual é a molecularidade de cada reação elementar (a) $C_2H_5Br + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Br^-$; (b) $Br_2 \longrightarrow Br + Br$?

Muitas reações ocorrem a partir de uma série de reações elementares. A molecularidade de uma reação elementar indica quantas espécies de reagentes estão envolvidas nessa etapa.

14.8 Leis de velocidade das reações elementares

Para verificar se um mecanismo proposto concorda com os dados experimentais, é necessário construir a lei de velocidade total imposta pelo mecanismo e verificar se ela é coerente com a lei de velocidade determinada experimentalmente. No entanto, é importante perceber que, embora as leis de velocidade calculada e experimental possam ser as mesmas, o mecanismo proposto pode ser incorreto, porque outros mecanismos também podem levar à mesma lei de velocidade. As informações cinéticas podem somente apoiar um mecanismo proposto. Elas não podem, nunca, provar que um mecanismo é correto. A aceitação de um mecanismo sugerido assemelha-se mais ao processo de prova em uma corte de justiça ideal, com evidências sendo organizadas para gerar uma imagem convincente e consistente, em vez de uma prova matemática.

A primeira tarefa na construção de uma lei de velocidade total de um mecanismo é escrever as leis de velocidade das reações elementares propostas. A segunda tarefa é combiná-las — de um modo que explicaremos — em uma lei de velocidade total. Como uma reação elementar mostra como aquela etapa da reação ocorre, podemos escrever sua lei de velocidade (mas *não* a lei de velocidade da reação total) a partir de sua equação química, com cada potência da concentração ([A], [B], etc.) na equação da velocidade sendo igual ao número de partículas de um dado tipo que participam da etapa, como resumido na Tabela 14.3.

TABELA 14.3 Leis de velocidade de reações elementares

Molecularidade	Reação elementar		Lei de velocidade
1	$A \longrightarrow$	produtos	velocidade = $k[A]$
2	$A + B \longrightarrow$	produtos	velocidade = $k[A][B]$
	$A + A \longrightarrow$	produtos	velocidade = $k[A]^2$
3	$A + B + C \longrightarrow$	produtos	velocidade = $k[A][B][C]$
	$A + A + B \longrightarrow$	produtos	velocidade = $k[A]^2[B]$
	$A + A + A \longrightarrow$	produtos	velocidade = $k[A]^3$

Para ver como isto funciona na prática, escrevamos as leis de velocidade das etapas de um mecanismo proposto para a oxidação, na fase gás, de NO a NO_2. A lei de velocidade total foi determinada experimentalmente:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \text{Velocidade de formação de } NO_2 = k[NO]^2[O_2]$$

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação.

Etapa 1 Uma dimerização bimolecular rápida e seu inverso:

$$NO + NO \longrightarrow N_2O_2 \qquad \text{Velocidade de formação de } N_2O_2 = k_1[NO]^2$$

$$N_2O_2 \longrightarrow NO + NO \qquad \text{Velocidade de decomposição de } N_2O_2 = k_1'[N_2O_2]$$

Etapa 2 Uma reação bimolecular lenta, na qual uma molécula de O_2 colide com o dímero:

$$O_2 + N_2O_2 \longrightarrow NO_2 + NO_2 \qquad \text{velocidade de consumo de } N_2O_2 = k_2[N_2O_2][O_2]$$

O inverso da etapa 2 é muito lento e não precisa ser incluído.

Para avaliar se o mecanismo é plausível, temos de deduzir a lei de velocidade total desse mecanismo. Primeiramente, identificamos as reações elementares que levam à formação do produto total (NO_2) e escrevemos a equação da velocidade líquida de formação de produto. Neste caso, NO_2 só se forma na etapa 2, portanto,

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2]$$

O fator 2 aparece na lei de velocidade porque se formam duas moléculas de NO_2 para cada molécula de N_2O_2 consumida. Essa expressão ainda não é uma lei de velocidade aceitável para a reação total porque inclui a concentração de um intermediário, N_2O_2, e intermediários não aparecem na lei de velocidade total de uma reação.

Para eliminar a concentração do intermediário N_2O_2, fazemos o seguinte. Primeiramente, escrevemos a expressão da velocidade de formação desse intermediário. De acordo com o mecanismo, N_2O_2 forma-se na reação direta da etapa 1, e removido na reação inversa e na etapa 2. Assim, sua velocidade líquida de formação é

$$\text{Velocidade líquida de formação de } N_2O_2 = \overbrace{k_1[NO]^2}^{\text{Etapa 1}} - \overbrace{k_1'[N_2O_2]}^{\text{Etapa 1, inverso}} - \overbrace{k_2[N_2O_2][O_2]}^{\text{Etapa 2}}$$

Agora, temos de usar a **aproximação do estado estacionário**, isto é, garantir que a concentração de qualquer intermediário seja constante e baixa. A justificativa para essa aproximação é que o intermediário é tão reativo que é consumido assim que formado. Como a concentração do intermediário é constante, sua velocidade de formação é zero e a equação precedente torna-se

$$k_1[NO]^2 - k_1'[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] = 0$$

Esta equação, que pode ser escrita como

$$k_1[NO]^2 - (k_1' + k_2[O_2])[N_2O_2] = 0$$

pode ser rearranjada para evidenciar a concentração de N_2O_2:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_1' + k_2[O_2]}$$

Agora que temos uma expressão para $[N_2O_2]$, podemos substituí-la na lei de velocidade

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2] = \frac{2k_1k_2[NO]^2[O_2]}{k_1' + k_2[O_2]} \qquad (9)$$

A lei de velocidade que deduzimos não é idêntica à experimental. Enfatizamos que um modelo só é plausível se suas predições estão de acordo com os resultados experimentais. Será que deveríamos descartar o mecanismo proposto? Antes de fazer isso, é sempre sábio decidir se, sob determinadas condições, as previsões concordam com os resultados experimentais. Neste caso, se a velocidade da etapa 2 for muito lenta em relação ao equilíbrio rápido da etapa 1 — de modo que $k_1'[N_2O_2] >> k_2[N_2O_2][O_2]$, o que implica que $k_1' >> k_2[O_2]$ quando cancelamos $[N_2O_2]$ em cada lado da inigualdade —, podemos desprezar o termo $k_2[O_2]$ no denominador da Eq. 9. Com essa aproximação, a lei de velocidade passa a ser

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = \frac{2k_a k_b}{k_a'}[NO]^2[O_2] \quad (10a)$$

que concorda com a lei de velocidade determinada experimentalmente se fizermos

$$k = \frac{2k_a k_b}{k_a'} \quad (10b)$$

O mecanismo proposto está, portanto, de acordo com o experimento.

A suposição de que a velocidade de consumo do intermediário na etapa lenta é insignificante, em relação à sua formação e decomposição na primeira etapa, é chamada de **condição de pré-equilíbrio**. O pré-equilíbrio surge quando um intermediário é produzido e mantido através de reações rápidas de formação e seu inverso. O cálculo da lei de velocidade fica muito simplificado. Por exemplo, se propusermos que a primeira etapa da oxidação de NO inclua a condição de pré-equilíbrio poderíamos escrever

$$NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

Esse equilíbrio significa que $[N_2O_2] = K[NO]^2$. A velocidade de formação de NO_2 é, portanto,

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_b[N_2O_2][O_2] = 2k_bK[NO]^2[O_2]$$

Como anteriormente, o mecanismo leva a uma lei de velocidade total de terceira ordem, de acordo com o experimento. Embora esse procedimento seja muito mais simples do que o do estado estacionário, ele é menos flexível: é mais difícil de ser aplicado em mecanismos mais complexos e não é fácil estabelecer as condições em que a aproximação é válida.

A etapa elementar mais lenta de uma sequência de reações controla a velocidade total de reação – em nosso exemplo, a reação entre O_2 e N_2O_2 da etapa 2 – e é chamada de **etapa determinante da velocidade** da reação (Figura 14.18). Uma etapa determinante da velocidade é como uma barca lenta no trajeto entre duas cidades. A velocidade com a qual o tráfego chega a seu destino é controlada pela velocidade com a qual ele é transportado na água, porque essa parte da viagem é muito mais lenta do que as demais. As etapas que seguem a etapa determinante da velocidade ocorrem assim que o intermediário se forma e tem efeito desprezível sobre a velocidade total. Portanto, elas podem ser ignoradas quando se escreve a lei de velocidade total do mecanismo.

Em casos simples, podemos identificar a etapa determinante de velocidade a partir da lei de velocidade observada. Por exemplo, a reação

$$(CH_3)_3CBr(sol) + OH^-(sol) \longrightarrow (CH_3)_3COH(sol) + Br^-(sol)$$

ocorre em um solvente orgânico ("sol") com a lei de velocidade Velocidade = $k[(CH_3)_3CBr]$. Podemos escrever um mecanismo em duas etapas para a reação:

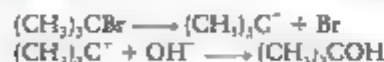
$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$$
$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

Nesse mecanismo, a lei de velocidade da primeira etapa é Velocidade = $k[(CH_3)_3CBr]$, idêntica à lei de velocidade experimental. Como a reação é de ordem zero em OH^-, a concentração do íon hidróxido não afeta a velocidade e podemos supor que a primeira etapa no mecanismo é a etapa lenta. Assim que $(CH_3)_3C^+$ se forma, é imediatamente convertido no álcool. Observe que as reações elementares que seguem a etapa determinante da velocidade não contribuem para a lei de velocidade derivada pelo mecanismo.

FIGURA 14.18 A etapa determinante da velocidade de uma reação é uma reação elementar que governa a velocidade com que os produtos são formados em uma sequência de reações elementares. O gargalo que representa a etapa determinante da velocidade na figura é como uma barca que não pode acompanhar o tráfego intenso de uma rodovia. O perfil da reação, superposto, mostra as energias necessárias em cada etapa. A etapa que requer mais energia é a mais lenta (veja a Seção 14.12).

EXEMPLO 14.7

Estabelecimento da lei de velocidade total a partir de um mecanismo proposto

Como vimos na Seção 14.3, a seguinte lei de velocidade foi proposta para a decomposição do ozônio na reação E (Seção 14.3), $2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$:

$$\text{Velocidade de decomposição de } O_3 = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Continua →

EXEMPLO 14.7 Continuação

O seguinte mecanismo foi proposto:

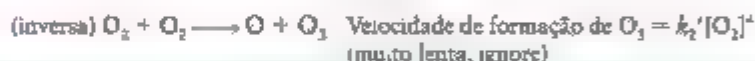
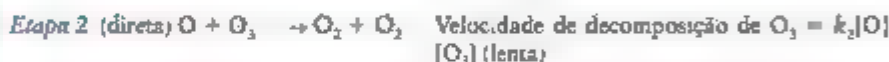
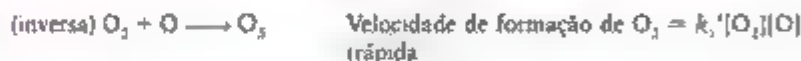
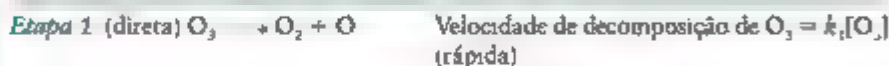
Etapa 1 $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$
Etapa 2 $O + O_3 \rightleftharpoons O_2 + O_2$

As medidas das velocidades das reações elementares diretas mostram que a etapa mais lenta é a segunda etapa, o ataque de O a O_3. A reação inversa, $O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$, é tão lenta que pode ser ignorada. Deduza a lei de velocidade decorrente desse mecanismo e confirme se ela concorda com a lei observada.

Uma nota em boa prática. Tenha cuidado em distinguir o sinal $\rightleftarrows$ (setas opostas emparelhadas) que significa que as reações direta e inversa podem ocorrer, do sinal $\rightleftharpoons$ (meias setas opostas emparelhadas), que representa um equilíbrio.

PLANEJE Escreva as leis de velocidade das reações elementares e combine-as para obter a lei de velocidade total da decomposição do reagente. Se necessário, use a aproximação do estado estacionário para qualquer intermediário e simplifique a lei de velocidade, usando argumentos baseados em pré-equilíbrios rápidos e na existência de uma etapa determinante da velocidade.

RESOLVA As leis de velocidade das reações elementares são

Etapa 1	(direta) $O_3 \longrightarrow O_2 + O$	Velocidade de decomposição de $O_3 = k_1[O_3]$ (rápida)
	(inversa) $O_2 + O \longrightarrow O_3$	Velocidade de formação de $O_3 = k_1'[O_2][O]$ (rápida)
Etapa 2	(direta) $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$	Velocidade de decomposição de $O_3 = k_2[O][O_3]$ (lenta)
	(inversa) $O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$	Velocidade de formação de $O_3 = k_2'[O_2]^2$ (muito lenta, ignore)

Escreva a lei de velocidade de decomposição de O_3.

$$\text{Velocidade líquida de decomposição de } O_3 = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] + k_2[O][O_3]$$

Para eliminar a concentração de átomos de O nessa expressão, examine a velocidade efetiva de formação de átomos de O e use a aproximação do estado estacionário para definir essa velocidade como igual a zero:

$$\text{Velocidade líquida de formação de } O = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] - k_2[O][O_3] = 0$$

A solução da equação é

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Ao substituir essa expressão na lei de velocidade da decomposição do ozônio, tem-se

$$\text{Velocidade líquida de decomposição de } O_3 = k_1[O_3] - \frac{k_1k_1'[O_2][O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$= \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Ponto para pensar: Verifique por você mesmo que as três expressões da primeira linha se combinam para dar a expressão final.

Como a etapa 2 é lenta em relação ao pré-equilíbrio rápido, faça a aproximação $k_2[O][O_3] << k_1'[O_2][O]$, ou seu equivalente, cancelando [O], $k_2[O_3] << k_1'[O_2]$, e simplifique a expressão

$$\text{Velocidade líquida de decomposição de } O_3 = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2]} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]} \quad \text{com } k = 2k_1k_2/k_1'$$

Avalie Essa equação tem exatamente a mesma forma da lei de velocidade observada. Como o mecanismo está de acordo com a equação balanceada e com a lei de velocidade experimental, pode-se considerá-lo plausível.

Teste 14.11A Examine o seguinte mecanismo de formação de uma hélice dupla de DNA a partir das fitas A e B:

$A + B \rightleftharpoons$ hélice instável (rápido, k_1 e k_1' grandes)

hélice instável $\longrightarrow$ dupla hélice estável (lento, k_2 muito pequeno)

Deduza a equação de velocidade da formação da hélice dupla estável e expresse a constante de velocidade da equação total em termos das constantes de velocidade de cada etapa.

[*Resposta*: Velocidade $= k[A][B]$, $k = k_1k_2/k_1'$]

Teste 14.11B O mecanismo em duas etapas proposto para uma reação é $H_2A + B \longrightarrow BH^+ + HA^-$ e sua reação inversa, ambas rápidas, seguidas por $HA^- + B \longrightarrow BH^+ + A^{2-}$, que é lenta. Encontre a lei de velocidade, considerando HA^- como o intermediário.

As reações elementares unimoleculares têm leis de velocidade de primeira ordem. As reações elementares bimoleculares têm leis de velocidade de segunda ordem. Uma lei de velocidade é, com frequência, derivada de um mecanismo proposto, impondo-se a aproximação do estado estacionário. Para ser plausível, um mecanismo deve estar de acordo com a lei de velocidade experimental.

14.9 Reações em cadeia

Em uma **reação em cadeia**, um intermediário muito reativo reage para produzir outro intermediário muito reativo que, por sua vez, reage para produzir outro, e assim por diante (Fig. 14.19). Em muitos casos, o intermediário de reação – que nesse contexto é chamado de **propagador da cadeia** – é um radical, e a reação é chamada de reação em cadeia via radicais. Em uma **reação em cadeia via radicais**, um radical reage com uma molécula para produzir outro radical, que, por sua vez, ataca outra molécula e assim por diante. As ideias apresentadas nas seções precedentes também se aplicam às reações em cadeia, mas elas levam, com frequência, a leis de velocidade muito complexas que não derivaremos.

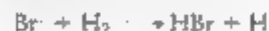
A formação de HBr na reação

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$$

ocorre em uma reação em cadeia. Os propagadores de cadeia são átomos de hidrogênio (H·) e de bromo (Br·). A primeira etapa de qualquer reação em cadeia é a **iniciação**, a formação dos propagadores de cadeia a partir de um reagente. Calor (representado por Δ) ou luz (representado por $h\nu$) são frequentemente usados para gerar os propagadores de cadeia.

$$Br_2(g) \xrightarrow{\Delta \text{ ou } h\nu} Br\cdot + Br\cdot$$

Uma vez formados os propagadores, a cadeia se **propaga**, isto é, um propagador reage com uma molécula do reagente para produzir outro propagador. As reações elementares da **propagação da cadeia** são

$$Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$$

Os propagadores de cadeia – nesse caso, radicais – produzidos nessas reações podem atacar outras moléculas de reagentes (moléculas de H_2 e de Br_2), permitindo, assim, que a cadeia continue. A reação elementar que termina a cadeia, um processo chamado **terminação**, ocorre quando dois propagadores se combinam para formar produtos. Dois exemplos de reação de terminação são:

$$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$$
$$H\cdot + Br\cdot \longrightarrow HBr$$

Em alguns casos, a propagação da cadeia é explosiva. Pode-se esperar reações explosivas quando ocorre **ramificação de cadeia**, isto é, quando mais de um propagador de cadeia se forma na etapa de propagação. Reações explosivamente rápidas são, frequentemente, reações em ca-

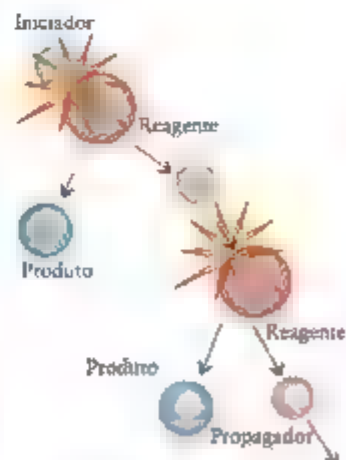



FIGURA 14.19 Em uma reação em cadeia, o produto de uma etapa é o reagente, muito reativo, da etapa seguinte, que, por sua vez, produz espécies reativas que podem participar de etapas subsequentes da reação.

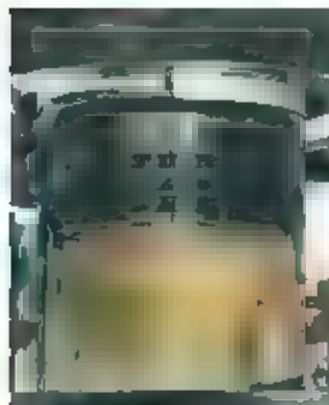



FIGURA 14.20 Esta frente de chama foi capturada durante a combustão rápida – quase uma explosão em miniatura –, que ocorre dentro de um motor de combustão interna cada vez que uma vela de ignição incendeia a mistura de combustível e ar.

deia. O estalo característico que ocorre, quando uma mistura de hidrogênio e oxigênio é incendiada, é consequência da ramificação de cadeia. Os dois gases se combinam em uma reação em cadeia via radicais na qual a etapa de iniciação pode ser a formação de átomos de hidrogênio:

Iniciação: $H_2 \xrightarrow{\Delta} H\cdot + H\cdot$

Após o início da reação, formam-se dois novos radicais pelo ataque de um átomo de hidrogênio a uma molécula de oxigênio:

Ramificação: $H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + \cdot O\cdot$

O átomo de oxigênio, com configuração eletrônica de valência $2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$, tem dois elétrons com spins desemparelhados (seu símbolo de Lewis é $\cdot\dot{O}\cdot$, que abreviamos como $\cdot O\cdot$). Dois radicais também são produzidos quando o átomo de oxigênio ataca uma molécula de hidrogênio:

Ramificação: $\cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$

Como resultado desses processos de ramificação, a cadeia produz um grande número de radicais que podem participar de muitas outras etapas de ramificação. A velocidade da reação cresce rapidamente e uma explosão, típica de muitas reações de combustão, pode ocorrer (Fig. 14.20).

As reações em cadeia se iniciam com a formação de um intermediário reativo que propaga a cadeia e finalizam com uma reação de terminação, quando dois radicais se combinam. As reações de cadeia em que ocorre ramificação podem ser explosivamente rápidas.

14.10 Velocidades e equilíbrio

No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais. Como as velocidades são funções de constantes de velocidade e de concentrações, devemos encontrar uma relação entre as constantes de velocidade das reações elementares e as constantes de equilíbrio da reação total.

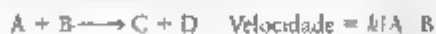
COMO FAZEMOS ISSO?

Para deduzir a relação entre as constantes de velocidade e as constantes de equilíbrio, devemos lembrar que a constante de equilíbrio de uma reação química em solução tem a forma $A + B \rightleftharpoons C + D$ é

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Suponhamos que os experimentos mostraram que as reações direta e inversa são reações elementares de segunda ordem. Então, podemos escrever

$$A + B \longrightarrow C + D \quad \text{Velocidade} = k[A][B]$$

$$C + D \longrightarrow A + B \quad \text{Velocidade} = k'[C][D]$$

No equilíbrio, as duas velocidades são iguais e podemos escrever

$$k[A][B] = k'[C][D]$$

Segue-se que, no equilíbrio,

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'}$$

A comparação dessa expressão com a expressão da constante de equilíbrio mostra que

$$K = \frac{k}{k'}$$

Se a reação envolve espécies na fase gás e a lei de velocidade está expressa em termos de concentrações molares, então, em vez de K, use K_c.

Deduzimos que, para uma reação A + B $\rightleftharpoons$ C + D que ocorre em uma única etapa bimolecular em cada direção,

$$K = \frac{k}{k'} \quad (11)^*$$

Isto é, *a constante de equilíbrio de uma reação é igual à razão entre as constantes de velocidade das reações elementares direta e inversa que contribuem para a reação total.* Agora podemos, em termos cinéticos, sem nenhum conhecimento da energia livre de Gibbs, esperar uma constante de equilíbrio grande ($K \gg 1$ e os produtos são favorecidos) quando a constante k da reação direta é muito maior do que a constante k' da direção inversa. Nesse caso, a reação direta rápida produz grande concentração de produtos antes de atingir o equilíbrio (Fig. 14.21). Por outro lado, $K \ll 1$ (e os reagentes são favorecidos) quando k é muito menor do que k'. Agora, a reação inversa desfaz os produtos rapidamente e sua concentração é muito baixa.

Deduzimos a relação entre a constante de equilíbrio e a constante de velocidade de uma reação de uma só etapa. Suponha, porém, que uma reação tem um mecanismo complexo no qual as reações elementares diretas têm constantes de velocidade k_1, k_2, ... e as reações elementares inversas têm constantes de velocidade k_1', k_2', ... Nesse caso, um argumento semelhante ao da reação de etapa única permite concluir que a constante de equilíbrio total está relacionada às constantes de velocidade como:

$$K = \frac{k_1}{k_1'} \times \frac{k_2}{k_2'} \times \cdots \quad (12)$$

A constante de equilíbrio de uma reação elementar é igual à razão entre as constantes de velocidade direta e inversa da reação ou, no caso das reações em muitas etapas, à razão entre o produto das constantes de velocidade diretas e o produto das constantes de velocidade inversas.

FIGURA 14.21 A constante de equilíbrio de uma reação é igual à razão das constantes de velocidade das reações direta e inversa. (a) Quando a constante de velocidade direta (k) é grande, em comparação com a constante de velocidade inversa, a velocidade direta se iguala à inversa quando a reação já está quase completa e a concentração de reagentes é baixa. (b) Por outro lado, se a constante de velocidade inversa (k') é maior do que a constante de velocidade direta, então as velocidades direta e inversa são iguais no começo da reação e a concentração de produtos é baixa.

MODELOS DE REAÇÕES

As leis de velocidade e as constantes de velocidade permitem a compreensão dos processos moleculares das mudanças químicas. Vimos como as leis de velocidade mostram detalhes dos mecanismos de reação. Agora, desenvolveremos modelos moleculares capazes de explicar os valores numéricos das constantes de velocidade que aparecem nas leis de velocidade.

14.11 Efeito da temperatura

As velocidades das reações químicas dependem da temperatura. A observação *qualitativa* é que muitas reações acontecem mais rapidamente quando a temperatura aumenta (Fig. 14.22). Um aumento de 10°C na temperatura normal dobra, em geral, a velocidade de reação de espécies orgânicas em solução. É por isso que cozinhamos os alimentos. O aquecimento acelera os processos que levam à ruptura das membranas celulares e à decomposição das proteínas. Refrigeramos os alimentos para retardar as reações químicas naturais que levam à sua decomposição.

Como uma velocidade de reação varia com a temperatura se resume à dependência da constante de velocidade com a temperatura. No final do século XIX, o químico sueco Svante Arrhenius descobriu que o gráfico do logaritmo da constante de velocidade contra o inverso da temperatura absoluta ($1/T$) é uma linha reta. Em outras palavras, ele mostrou que

$$\ln k = \text{intercepto} + \text{inclinação} \times \frac{1}{T}$$

O intercepto é aqui designado como $\ln A$ e, por razões que ficarão claras na Seção 14.12, a inclinação é designada como $-E_a/R$, em que R é a constante dos gases. Com esta notação, a **equação de Arrhenius**, uma equação empírica, é

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13a)^*$$

Uma forma alternativa desta expressão, obtida tomando-se os antilogaritmos de ambos os lados, é

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (13b)^*$$

FIGURA 14.22 As velocidades das reações quase sempre aumentam com a temperatura. O bécher que está à esquerda contém magnésio em água fria, e o que está à direita contém magnésio em água quente. Um indicador foi adicionado para mostrar a formação de uma solução alcalina quando o magnésio reage.

O uso da constante dos gases não significa que a equação de Arrhenius só se aplica aos gases. Ela se aplica também a uma grande variedade de reações em solução.

As duas constantes, A e E_a, são conhecidas como **parâmetros de Arrhenius da reação** e são determinadas experimentalmente. A é chamado de **fator pré-exponencial**, e E_a é a **energia de ativação**. A e E_a são praticamente independentes da temperatura, mas dependem da reação que está sendo estudada.

EXEMPLO 14.8

Medida de uma energia de ativação

A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre bromoetano e íons hidróxido em água, $C_2H_5Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_2H_5OH(aq) + Br^-(aq)$, foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:

Temperatura (°C)	25	30.	35	40.	45	50.
k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-3}$

Determine a energia de ativação da reação.

Antecipe As energias de ativação de reações orgânicas geralmente estão entre 10 e 100 $kJ \cdot mol^{-1}$, logo, devemos esperar um valor nesta faixa.

PLANEJE As energias de ativação são determinadas a partir da equação de Arrhenius (Eq. 13). Lançamos em gráfico ln k *versus* $1/T$, com T em kelvins. Como a inclinação é igual a $-E_a/R$, para encontrar a energia de ativação, multiplicamos a inclinação da reta por $-R$ com $R = 8,3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Um papel milimetrado ou um programa gerador de curvas são muito úteis para esse tipo de cálculo.

RESOLVA A tabela que usamos para desenhar o gráfico é

Temperatura (°C)	25	30.	35	40.	45	50.
T (K)	298	303	308	313	318	323
$1/T$ (K^{-1})	$3,35 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-3}$	$3,14 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$
k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-3}$
ln k	−9,34	−8,74	−8,18	−7,60	−7,07	−6,57

Os pontos estão colocados em gráfico na Figura 14.23.

Podemos calcular a inclinação usando dois pontos, como, por exemplo, A e B:

$$\text{inclinação} = \frac{-8,74 - (-6,60)}{\{(3,30 \times 10^{-3}) - (3,10 \times 10^{-3})\}\,K^{-1}} = \frac{-2,14}{2,0 \times 10^{-4}\,K^{-1}}$$

$$= -1,07 \times 10^{4}\ K$$

Como a inclinação é igual a $-E_a/R$, temos de $E_a = -R \times$ inclinação

$$E_a = -(8,3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (-1,07 \times 10^{4}\ K)$$

$$= 8,9 \times 10^{4}\ J \cdot mol^{-1}$$

Avalie O valor que calculamos corresponde a 89 $kJ \cdot mol^{-1}$, dentro da faixa que antecipamos.

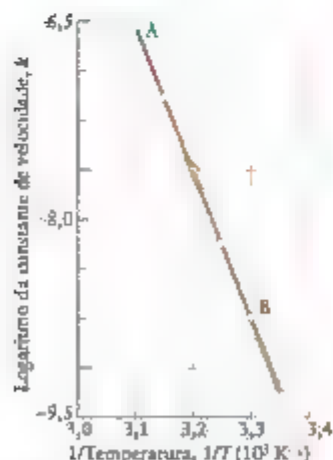



FIGURA 14.23 Um gráfico de Arrhenius é um gráfico de ln k contra $1/T$. Se, como aqui, é uma linha reta, diz-se que a reação tem um comportamento de Arrhenius na faixa de temperatura estudada. Este gráfico foi construído com os dados do Exemplo 14.8.

Teste 14.12A A constante de velocidade da reação de segunda ordem em fase gás $HO(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + H(g)$ varia com a temperatura como:

Temperatura (°C)	100.	200.	300.	400.
k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1,1 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$

Determine a energia de ativação.

[*Resposta:* 42 $kJ \cdot mol^{-1}$]

TABELA 14.4 Parâmetros de Arrhenius

Reação	A	E_a (kJ·mol^{-1})
Primeira ordem, fase gás		
ciclo-propano $\longrightarrow$ propeno	$1{,}6 \times 10^{15}\ s^{-1}$	272
$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$	$4{,}0 \times 10^{13}\ s^{-1}$	160
$C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3$	$2{,}5 \times 10^{17}\ s^{-1}$	384
$N_2O \longrightarrow N_2 + O$	$8{,}0 \times 10^{11}\ s^{-1}$	250
$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$4{,}0 \times 10^{13}\ s^{-1}$	103
Segunda ordem, fase gás		
$O + N_2 \longrightarrow NO + N$	$1 \times 10^{11}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	315
$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	$8 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	42
$2\ CH_3 \longrightarrow C_2H_6$	$2 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	0
Segunda ordem, solução em água		
$C_2H_5Br + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Br^-$	$4{,}3 \times 10^{11}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	90
$CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^-$	$1{,}5 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	38
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$	$1{,}5 \times 10^{15}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$	108

Teste 14.12B A velocidade de uma reação aumentou de 3,00 mol·L^{-1}·s^{-1} para 4,35 mol·L^{-1}·s^{-1} quando a temperatura foi elevada de 18°C para 30.°C. Qual é a energia de ativação da reação?

Dizemos que as reações que dão uma linha reta em um gráfico de ln k contra $1/T$ têm **comportamento de Arrhenius**. Uma grande variedade de reações têm comportamento de Arrhenius. Até mesmo os vaga-lumes tropicais piscam mais rapidamente em noites mais quentes do que em noites mais frias, e a velocidade dos pulsos é do tipo Arrhenius em uma faixa estreita de temperaturas. Podemos concluir que as reações bioquímicas responsáveis pelos pulsos de luz têm constantes de velocidade que aumentam com a temperatura de acordo com a Eq. 13. Alguns parâmetros de Arrhenius estão listados na Tabela 14.4.

Como a inclinação do gráfico de Arrhenius é proporcional a E_a, segue-se que, quanto *maior for a energia de ativação, E_a, maior será a variação da constante de velocidade com a temperatura.* As reações que têm energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ·mol^{-1}, com gráficos de Arrhenius não muito inclinados) têm velocidades que crescem muito pouco com a temperatura. As reações que têm energias de ativação altas (acima de 60 kJ·mol^{-1}, aproximadamente, com gráficos de Arrhenius muito inclinados) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura (Fig. 14.24).

A equação de Arrhenius é usada na predição do valor de uma constante de velocidade em uma temperatura a partir de seu valor em outra temperatura.

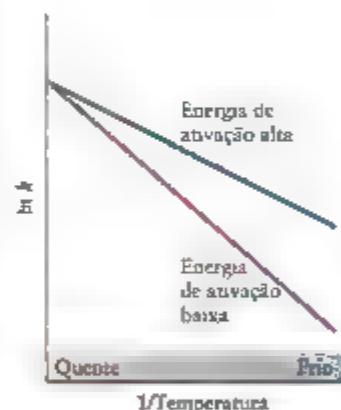



FIGURA 14.24 Variação da constante de velocidade com a temperatura de duas reações que têm energias de ativação diferentes. Quanto maior for a energia de ativação, mais fortemente a constante de velocidade dependerá da temperatura.

COMO FAZEMOS ISSO?

As equações de Arrhenius nas duas temperaturas, T e T', quando as constantes de velocidade da reação têm os valores k e k', respectivamente, são

$$\text{Na temperatura } T',\ \ln k' = \ln A - \frac{E_a}{RT'}$$

$$\text{Na temperatura } T,\ \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Podemos eliminar ln A subtraindo a segunda equação da primeira.

$$\ln k' - \ln k = -\frac{E_a}{RT'} + \frac{E_a}{RT}$$

A expressão que derivamos pode ser facilmente rearranjada a

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \qquad (14)$$

Esta expressão permite que tiremos as seguintes conclusões a respeito da dependência da constante de velocidade com a temperatura:

Quando $T' > T$, o lado direito é positivo, logo $\ln(k'/k)$ é positivo, isto é, $k' > k$. A constante de velocidade cresce com a temperatura.
Para valores fixos de T e T', $\ln(k'/k)$ é grande quando E_a é grande. O aumento da constante de velocidade é grande quando a ativação é grande.

Ambas as conclusões estão de acordo com a nossa interpretação da equação de Arrhenius.

EXEMPLO 14.9

Uso da energia de ativação para predizer uma constante de velocidade

A hidrólise da sacarose é parte do processo digestivo. Para investigar a forte variação da velocidade de acordo com a temperatura de nosso corpo, calcule a constante de velocidade da hidrólise da sacarose, em 35,0°C, sabendo que $k = 1,0\ mL\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, em 37°C (temperatura normal do corpo) e que a energia de ativação da reação é $108\ kJ\cdot mol^{-1}$.

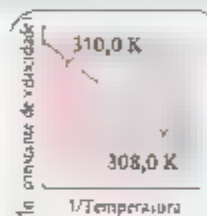
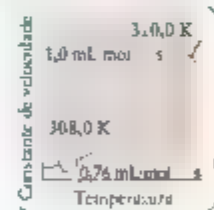
Antecipe Devemos esperar uma velocidade de reação menor em temperatura mais baixa.

PLANEJE Use a Eq. 14 com $T = 310,0$ K e $T' = 308,0$ K e expresse R em quilojoules por kelvins por mols para cancelar as unidades de E_a.

RESOLVA

De $\ln(k'/k) = (E_a/R)(1/T - 1/T')$,

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{108\ kJ\cdot mol^{-1}}{8,3145 \times 10^{-3}\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} \times \left(\frac{1}{310,0\ K} - \frac{1}{308,0\ K}\right)$$
$$= -0,27$$

De $x = e^{\ln x}$,

$$\frac{k'}{k} = e^{-0,27}$$

Por fim, como $k = 1,0\ mL\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$,

$k' = (1,0\ mL\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}) \times e^{-0,27} = 0,76\ mL\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ em 35°C.

Avalie Como esperado, a constante de velocidade na temperatura mais baixa é menor. A alta energia de ativação da reação significa que sua velocidade é muito sensível à temperatura.

Uma nota em boa prática: Calculamos o expoente (−0,27) neste exemplo para evitar escrever uma expressão complexa para k'/k. Nossa recomendação de boa prática de fazer os cálculos em uma única etapa final, neste caso não muda o resultado final (até 2as).

Teste 14.13A A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre CH_3CH_2Br e OH^-, em água, é $0,28\ mL\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, em 35,0°C. Qual é o valor da constante, em 50,0°C? Consulte a Tabela 14.4 para os dados.

[***Resposta:*** $1,4\ mL\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$]

Teste 14.13B A constante de velocidade da isomerização de primeira ordem de ciclopropano, C_3H_6, a propeno, $CH_3CH{=}CH_2$, é $6,7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, em 500.°C. Qual é seu valor em 300.°C? Consulte a Tabela 14.4 para os dados.

Usa-se um gráfico de Arrhenius de ln k versus 1/T para determinar os parâmetros de Arrhenius de uma reação. Uma energia de ativação grande significa que a constante de velocidade é muito sensível a mudanças de temperatura.

14.12 Teoria das colisões

Estamos prontos agora para construir, em nível molecular, um modelo de como as reações químicas ocorrem. Especificamente, o modelo tem de levar em conta a dependência da temperatura, como expresso na equação de Arrhenius. Ele deve, ainda, mostrar o significado dos parâmetros de Arrhenius A e E_a. Como as reações em fase gás são conceitualmente mais simples do que as reações em solução, vamos começar por elas.

Em primeiro lugar, imaginamos que uma reação só pode ocorrer se os reagentes se encontram. O encontro de duas moléculas em um gás é uma colisão, e o modelo que estamos prestes a construir é chamado de **teoria das colisões**. Nesse modelo, supomos que as moléculas se comportam como bolas de bilhar defeituosas: quando elas colidem em velocidades baixas, elas ricocheteiam, mas podem se despedaçar quando o impacto tem energia muito alta. Se duas moléculas colidem com energia cinética abaixo de um certo valor, elas simplesmente ricocheteiam. Se elas se encontram com energia superior a esse valor, ligações químicas podem se quebrar e novas ligações podem se formar (Fig. 14.25). Vamos chamar de E_{min} a energia cinética mínima necessária para a reação.

FIGURA 14.25 (a) Na teoria das colisões de reações químicas, uma reação só pode ocorrer quando duas moléculas colidem com energia cinética no mínimo igual a um valor, E_{min} (que adiante identificaremos com a energia de ativação). (b) Senão, elas tornam a se separar.

Para estabelecer uma teoria quantitativa baseada nessa representação qualitativa, é preciso saber a frequência com que as moléculas colidem e a fração das colisões que têm pelo menos a energia E_{min} necessária para que a reação ocorra. A frequência de colisão, o número de colisões por segundo entre as moléculas A e B em um gás, na temperatura T, pode ser calculada com o uso do modelo cinético de um gás (Seção 4.10):

$$\text{Frequência de colisões} = \sigma v_{rel} N_A^2 [A][B] \qquad (15)$$

em que N_A é a constante de Avogadro e σ é a **seção transversal de colisão**, a área que uma molécula mostra como alvo durante a colisão. Quanto maior for a seção transversal de colisão, maior é a frequência de colisões, porque as moléculas maiores são alvos mais fáceis do que moléculas pequenas. A quantidade v_{rel} é a **velocidade média relativa**, isto é, a velocidade média com que as moléculas se aproximam em um gás. A velocidade média relativa é calculada multiplicando-se cada velocidade possível pela fração de moléculas que têm aquela velocidade e adicionando todos os produtos. Quando a temperatura é T e as massas moleculares são M_A e M_B, essa velocidade média relativa é

$$v_{rel} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \qquad (16)^*$$

A frequência de colisão é maior quanto maior forem as velocidades relativas das moléculas e, portanto, quanto maior for a temperatura.

Embora a velocidade média das moléculas cresça com o aumento da temperatura e, em consequência, a frequência de colisão também cresça, a Eq. 16 mostra que a velocidade média relativa cresce somente com a raiz quadrada da temperatura. Essa dependência é muito pequena para explicar o que é observado. Se usássemos a Eq. 16 para predizer a dependência das velocidades de reação com a temperatura, concluiríamos que um aumento de temperatura de 10 °C, próximo da temperatura normal (de 293 K para 303 K), só aumentaria a frequência de colisão por um fator de 1,02, embora os experimentos mostrem que muitas velocidades de reação dobram nesse intervalo. Outro fator deve estar afetando a velocidade.

FIGURA 14.26 A fração de moléculas que colide com a energia cinética igual, no mínimo, a um certo valor, E_{min} (que adiante mostraremos ser a energia de ativação, E_a), é dada pelas áreas sombreadas sob cada curva. Note que a fração aumenta rapidamente quando a temperatura aumenta.

Para encontrar esse fator, precisamos medir a fração das moléculas que colidem com energia cinética igual ou maior do que uma certa energia mínima, E_{min}, porque só essas colisões de maior energia podem levar à reação. Como a energia cinética é proporcional ao quadrado da velocidade, essa fração pode ser obtida pelo uso da distribuição de velocidades de Maxwell (Seção 4.11). A Figura 14.26 mostra o tipo de resultado que devemos esperar. Como a área sombreada sob a curva azul indica, muito poucas moléculas têm, em uma determinada reação, em temperaturas baixas, energia cinética suficiente para reagir. Em temperaturas mais elevadas, a fração de moléculas que podem reagir é muito maior, como se pode ver pela área sombreada sob a curva vermelha. Precisamos incorporar essa fração a nossas equações.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para determinar como a fração das moléculas que colidem com energia igual a pelo menos E_{min} afeta a velocidade da reação, temos de lembrar que, na temperatura T, a fração de colisões com, no mínimo, energia E_{min} é igual a $e^{-E_{min}/RT}$, em que R é a constante dos gases. Esse resultado provém de uma expressão conhecida como a *distribuição de Boltzmann*, que não derivaremos aqui. A velocidade da reação é o produto desse fator pela frequência de colisão:

$$\text{Velocidade de reação} = \text{frequência de colisões} \times \text{fração com energia suficiente}$$
$$= (\sigma\bar{v}_{rel}N_A^2[A][B]) \times e^{-E_{min}/RT}$$

A lei de velocidade de uma reação que depende de colisões entre A e B é *velocidade* = k[A][B], em que k é a constante de velocidade. Podemos, portanto, escrever a expressão da constante de velocidade como

$$k = \frac{\text{velocidade de reação}}{[A][B]} = \frac{\sigma\bar{v}_{rel}N_A^2[A][B] \times e^{-E_{min}/RT}}{[A][B]} = \sigma\bar{v}_{rel}N_A^2 e^{-E_{min}/RT}$$

Deduzimos que, de acordo com a teoria das colisões, a constante de velocidade é

$$k = \sigma\bar{v}_{rel}N_A^2 e^{-E_{min}/RT} \quad (17)$$

A variação exponencial de k com a temperatura é muito mais forte do que a fraca dependência da frequência de colisão. Comparando a Eq. 17 com a Eq. 13b, podemos identificar o termo $\sigma\bar{v}_{rel}N_A^2$ como o fator pré-exponencial, A, e E_{min} como a energia de ativação, E_a. Em outras palavras, podemos concluir que

- A é uma medida da velocidade com que as moléculas colidem.
- A energia de ativação, E_a, é a energia cinética mínima necessária para que uma colisão leve à reação.

Podemos entender agora porque certas reações termodinamicamente espontâneas não ocorrem em uma velocidade mensurável: suas energias de ativação são tão altas que muito poucas colisões levam à reação. Uma mistura de oxigênio e hidrogênio pode sobreviver por anos: a energia de ativação para a produção de radicais é muito alta e nenhum radical se forma até que uma centelha ou chama entre em contato com a mistura.

A dependência da constante de velocidade da temperatura, sua sensibilidade à energia de ativação e o fato de que a constante de equilíbrio é igual à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e inversa (Eq. 11, $K = k/k_{inversa}$), juntos nos dão uma explicação cinética da variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Para ver o que está agindo, precisamos utilizar o conceito de um diagrama chamado **perfil de reação**, que é usado para representar as mudanças de energia que ocorrem durante uma reação (Fig. 14.27). Então, com o diagrama na cabeça e lembrando que uma energia de ativação alta indica uma alta sensibilidade da constante de velocidade com a variação de temperatura:

- Se a reação é endotérmica na direção direta, a energia de ativação é maior na direção direta do que na direção inversa. A energia de ativação maior implica que a constante de velocidade da reação direta depende mais fortemente da temperatura do que a constante de velocidade da reação inversa. Portanto, quando a temperatura aumenta, a constante de velocidade da reação direta aumenta mais do que a da reação inversa. Como resultado, $K = k/k_{inversa}$ aumenta e os produtos são favorecidos.
- Se a reação é exotérmica na direção direta, a energia de ativação é menor na direção direta do que na direção inversa. A energia de ativação menor implica que a constante de velocidade da reação direta depende menos fortemente da temperatura do que a constante de velocidade da reação inversa. Portanto, quando a temperatura aumenta, a constante de velocidade da reação direta aumenta menos do que a da reação inversa. Como resultado, $K = k/k_{inversa}$ diminui e os produtos ficam desfavorecidos.

Ambas as conclusões estão de acordo com o princípio de Le Chatelier.

Agora que temos um modelo, temos de verificar se ele concorda com os resultados experimentais. Algumas vezes, eventuais inconsistências provocam a rejeição completa de um

FIGURA 14.27 (a) A energia de ativação de uma reação endotérmica é maior na direção direta do que na inversa, de modo que a velocidade da reação direta é mais sensível à temperatura, e o equilíbrio se desloca para os produtos quando a temperatura aumenta. (b) O oposto é verdadeiro para uma reação exotérmica, e a reação inversa é mais sensível à temperatura. Neste caso, o equilíbrio se desloca na direção dos reagentes, quando a temperatura aumenta.

modelo. Mais frequentemente, elas indicam que é necessário refinar o modelo. No caso presente, experimentos cuidadosos mostram que o modelo de colisões não é completo, porque a constante de velocidade experimental é normalmente menor do que a predita pela teoria das colisões. Podemos melhorar o modelo se levarmos em conta que a *orientação* relativa das moléculas que colidem também pode ser importante. Por exemplo, experimentos do tipo descrito na Quadro 14.2 mostraram que, na reação de átomos de cloro com moléculas HI na fase gás, HI + Cl → HCl + I, o átomo de Cl só reage com a molécula de HI quando se aproxima em uma direção favorável (Fig. 14.28). A dependência na direção é chamada de exigência estérica da reação. Ela é normalmente levada em conta introduzindo-se um fator empírico, *P*, e alterando a Eq. 17 para

$$k = \overbrace{P}^{\text{Exigência estérica}} \times \overbrace{\sigma \bar{v}_{rel} N_A^2}^{\text{Velocidade de colisão}} \times \overbrace{e^{-E_{min}/RT}}^{\text{Exigência de energia}} \qquad (18)^*$$

QUADRO 14.2 Como podemos saber... o que ocorre durante uma colisão molecular?

Quando as moléculas colidem, as ligações existentes se quebram e novas ligações se formam. Será que existe algum modo de descobrir *experimentalmente* o que está acontecendo durante o clímax da reação?

Os feixes moleculares permitem aos químicos determinar o que acontece quando as moléculas colidem. Vimos os feixes moleculares no Quadro 4.1, na construção dos seletores de velocidade. Um feixe molecular é um conjunto de moléculas que se move na mesma direção com a mesma velocidade. Um feixe pode ser dirigido para uma amostra gasosa ou para o caminho de um segundo feixe formado pelas moléculas de um segundo reagente. As moléculas podem reagir quando os feixes colidem e os produtos da colisão são detectados. Os experimentalistas examinam as direções em que os produtos emergem da colisão. Eles também usam técnicas espectroscópicas para determinar as excitações vibracional e rotacional dos produtos.

Repetindo o experimento com moléculas em velocidades diferentes e estados de excitação vibracional e rotacional também diferentes, os químicos podem aprender mais sobre o processo de colisão. Por exemplo, os experimentalistas descobriram que, na reação entre um átomo de Cl e uma molécula de HI, a melhor direção de ataque é dentro de um cone com meio ângulo de 30° envolvendo o átomo de H (Fig. 14.28).

Em uma colisão "grudenta", as moléculas dos reagentes orbitam umas ao redor das outras por uma revolução ou mais. Como resultado, os produtos emergem em direções aleatórias, porque a memória da direção de aproximação não é retida. No entanto, uma rotação leva tempo – cerca de 1 ps. Quando a reação termina antes disso, as moléculas dos produtos emergem em uma determinada direção que depende da direção da colisão. Na colisão entre K e I_2, por exemplo, a maior parte dos produtos é expulsa na direção frontal. Essa observação está de acordo com o "mecanismo de arpão" que foi proposto para esta reação. Nesse mecanismo, um elétron salta do átomo de K para a molécula de I_2, enquanto elas ainda estão bastante distantes, e o íon K^+ resultante atrai o íon I_2^-, que tem carga negativa. Podemos imaginar o elétron como um arpão, a atração eletrostática como a linha amarrada no arpão, e o I_2 como uma baleia. Como o "arpoamento" crucial ocorre a uma grande distância e não há verdadeiramente colisão, os produtos são atraídos aproximadamente na mesma direção em que os reagentes estavam viajando.

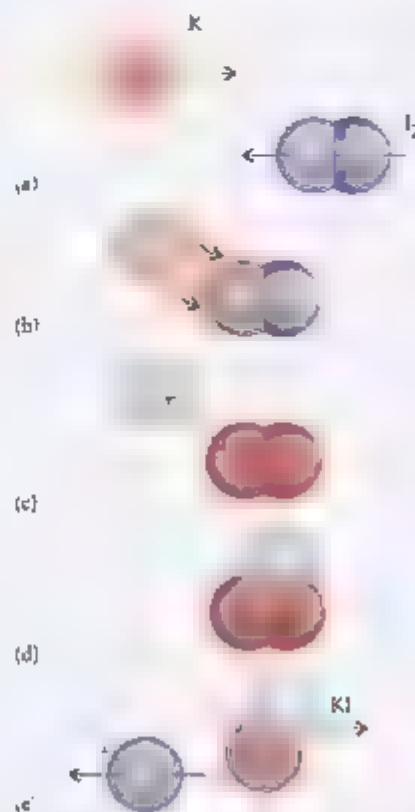
A reação entre um átomo de K e uma molécula de CH_3I ocorre por um mecanismo diferente. Uma colisão só leva à reação quando os dois reagentes se aproximam muito um do outro. Nesse mecanismo, o átomo K efetivamente bate em uma "parede" e o produto KI sai na direção oposta.

No mecanismo de arpão da reação entre potássio e iodo, para formar iodeto de potássio, um elétron passa do átomo de K para a molécula de I_2, quando eles se aproximam (a e b). A diferença de carga agora mantém juntos os dois íons (c e d) até que um íon I^- se separa e sai com o íon de K^+ (e).

FIGURA 14.30 Perfil de reação de uma reação exotérmica. Na teoria do complexo ativado de velocidades de reações, supõe-se que a energia potencial (a energia devida à posição) aumenta quando as moléculas reagentes se aproximam e atinge o máximo quando elas formam o complexo ativado. Ela então decresce à medida que os átomos se rearranjam em padrões de ligações característicos dos produtos, que então se separam. Somente as moléculas que têm energia suficiente podem atravessar a barreira e reagir para formar produtos.

gentes se aproximam com uma determinada energia cinética. Quando eles se aproximam, perdem energia cinética e sobem o lado esquerdo da barreira (em outras palavras, suas energias potenciais aumentam devido à repulsão resultante da aproximação e da distorção de suas ligações). Se os reagentes têm energia cinética inferior a E_a, eles não atingem o topo da barreira de potencial e "rolam" de volta pelo lado esquerdo, separando-se. Se eles têm energia cinética mínima igual a E_a, podem formar o complexo ativado, passar o topo da barreira e "rolar" pelo outro lado, onde se separam como produtos.

Uma superfície de energia potencial pode ajudar a visualizar as mudanças de energia que ocorrem durante uma reação em função da posição dos átomos. Neste gráfico tridimensional, o eixo z é uma medida da energia potencial total dos reagentes e produtos, e os eixos x e y representam distâncias interatômicas. Por exemplo, o gráfico da Figura 14.31 mostra as mudanças de energia potencial que ocorrem durante o ataque de um átomo de bromo a uma molécula de hidrogênio e o processo inverso, o ataque de um átomo de hidrogênio a uma molécula de HBr:

$$H_2 + Br\cdot \longrightarrow HBr + H\cdot$$

$$HBr + H\cdot \longrightarrow H_2 + Br\cdot$$

As regiões de baixa energia que correspondem aos reagentes ou aos produtos estão separadas por uma barreira, na qual há uma trajetória de energia potencial mínima que a energia cinética das moléculas que se aproximam deve ultrapassar. A trajetória real do encontro depende da energia total das partículas, mas podemos ter uma noção do processo da reação examinando apenas as mudanças de energia potencial. Suponha, por exemplo, que a ligação H—H mantém o mesmo comprimento à medida que o átomo de Br se aproxima. Isso levaria o sistema ao ponto A, um estado de energia potencial muito alta. Na verdade, em temperaturas normais, as espécies que colidem podem não ter energia cinética suficiente para atingir este ponto. A trajetória que envolve a menor energia potencial é aquela que sobe do chão do vale, através do "ponto de sela" (uma região com formato de sela) até o topo da passagem e desce até o chão do vale do outro lado. Somente o caminho de menor energia está disponível, mas para segui-lo a ligação H—H deve aumentar à medida que a nova ligação H—Br começa a se formar.

Como na teoria das colisões, a velocidade da reação depende da frequência com que os reagentes podem subir até o topo da barreira e formar o complexo ativado. A expressão para a constante de velocidade resultante é muito semelhante à da Eq. 15, de modo que essa teoria mais geral também explica a forma da equação de Arrhenius e a dependência observada da velocidade de reação conforme a temperatura.

Na teoria do estado de transição, uma reação só ocorre se duas moléculas adquirem energia suficiente, talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e atravessar uma barreira energética.

FIGURA 14.31 Contornos da superfície de energia potencial da reação entre um átomo de hidrogênio e uma molécula de bromo (à direita). Os átomos foram obrigados a se aproximar e se separar em linha reta. A trajetória de menor energia potencial (em azul) sobe um vale, atravessa o passo (o ponto máximo em forma de sela) e desce pelo outro vale até os produtos (à esquerda). A trajetória mostrada em vermelho levaria os átomos a energias potenciais muito altas.

ACELERAÇÃO DE REAÇÕES

Vimos que as velocidades de muitas reações aumentam se a concentração dos reagentes ou a temperatura aumentam. Do mesmo modo, a velocidade de uma reação heterogênea pode aumentar se a área superficial de um reagente aumenta (Fig. 14.32). Suponha, porém, que queremos aumentar a velocidade para uma determinada concentração ou área superficial sem alterar a temperatura? Estas seções descrevem uma alternativa.

14.14 Catálise

Um modo de aumentar a velocidade de uma reação é usar um **catalisador**, uma substância que aumenta a velocidade sem ser consumida na reação (Fig. 14.33). O nome vem das palavras gregas que significam "decompondo-se ao se aproximar". Em muitos casos, só uma pequena quantidade de catalisador é necessária, porque ele age muitas e muitas vezes. É por

FIGURA 14.32 Panelas de ferro e frigideiras podem ser aquecidas em uma chama sem pegar fogo. Entretanto, o pó de ferro finamente dividido se oxida rapidamente no ar para formar Fe_2O_3, porque o pó tem área superficial muito maior para a reação.

FIGURA 14.33 Uma pequena quantidade de catalisador — neste caso iodeto de potássio em água — pode acelerar a decomposição de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. (a) Enchimento lento do balão na ausência de catalisador. (b) Enchimento rápido na presença de catalisador.

Os caracteres chineses para catalisador, que se traduzem [illegible] capturam esta idéia muito bem.

isso que pequenas quantidades de cloro-fluoro-carbonetos podem ter um efeito tão devastador na camada de ozônio da estratosfera — eles se decompõem em radicais que catalisam a destruição do ozônio (Quadro 14.3).

Um catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo — um mecanismo de reação diferente — entre reagentes e produtos. Esse novo caminho tem energia de ativação mais baixa do que o caminho original (Fig. 14.34). Na mesma temperatura, uma fração maior de moléculas de reagente pode cruzar a barreira mais baixa da trajetória catalisada e se transformar em produtos do que ocorreria na ausência do catalisador. Embora a reação ocorra mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio. Ambas as reações, direta e inversa, são aceleradas no caminho catalisado, o que deixa a constante de equilíbrio inalterada.

Em alguns casos, a reação original com uma etapa lenta determinando a velocidade pode continuar em paralelo com a reação catalisada. Entretanto, a velocidade é determinada pelo caminho mais rápido, que governa a velocidade total de formação de produtos. Uma reação elementar muito lenta não controla a velocidade se ela pode ser ultrapassada por uma reação elementar mais rápida em um caminho alternativo (geralmente catalisado, Fig. 14.35).

Um **catalisador homogêneo** é um catalisador que está na mesma fase dos reagentes. Se os reagentes são gases, o catalisador homogêneo é também um gás. Se os reagentes são líquidos, o catalisador homogêneo se dissolve na solução. Bromo dissolvido é um catalisador homogêneo da decomposição de peróxido de hidrogênio em água:

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Na ausência de bromo ou de outro catalisador, uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser armazenada por um longo tempo em temperatura normal. No entanto, bolhas de oxigênio formam-se rapidamente assim que uma gota de bromo é adicionada. Acredita-se que o papel do bromo nessa reação é a redução a Br^- em uma primeira etapa, seguida por oxidação a Br_2 em uma segunda etapa:

$$Br_2(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,Br^-(aq) + 2\,H^+(aq) + O_2(g)$$

$$2\,Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Quando somamos as duas etapas, o catalisador, Br_2, e o intermediário, Br^-, se cancelam, deixando a equação total igual a $2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$. Assim, embora as moléculas de Br_2 tenham participado da reação, elas não foram consumidas e podem ser usadas repetidas vezes.

Apesar do catalisador não aparecer na equação balanceada de uma reação, a concentração do catalisador homogêneo aparece na lei de velocidade. Por exemplo, a reação entre íons tri-iodeto e íons azida é muito lenta, a não ser que um catalisador como o dissulfeto de carbono esteja presente:

$$I_3^-(aq) + 2\,N_3^-(aq) \longrightarrow 3\,I^-(aq) + 3\,N_2(g)$$

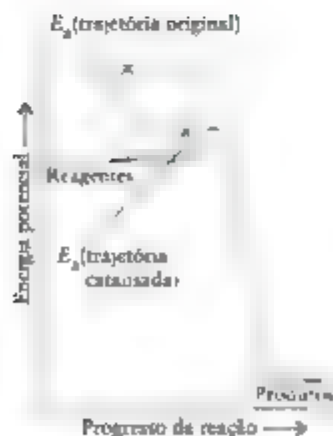
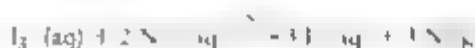
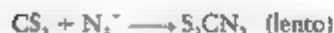



FIGURA 14.34 O catalisador permite uma nova trajetória de reação com energia de ativação mais baixa, o que permite que mais moléculas de reagente cruzem a barreira e formem produtos.

FIGURA 14.35 (a) Se a etapa determinante da velocidade (EDV) é a segunda etapa, a lei de velocidade para aquela etapa determina a lei de velocidade da reação total. A curva laranja mostra o perfil de "reação" deste mecanismo com muita energia sendo necessária na etapa lenta. A lei de velocidade derivada deste mecanismo leva em conta as etapas que precedem a EDV. (b) Se a etapa determinante da velocidade é a primeira etapa, a lei de velocidade desta etapa deve ser igual à lei de velocidade total da reação. As etapas posteriores não afetam a lei de velocidade. (c) Se dois caminhos para o produto são possíveis, a mais rápida (neste caso a inferior) determina a velocidade da reação; no mecanismo do caminho superior, a etapa lenta (a linha mais fina) não é um EDV.

O mecanismo da reação envolve duas etapas:

Etapa 1 O dissulfeto de carbono forma um intermediário reativo, um complexo com os íons azida:

$$CS_2 + N_3^- \longrightarrow S_2CN_3^- \quad \text{(lento)}$$

Etapa 2 O complexo reage rapidamente com os íons triiodeto em uma série de etapas rápidas, que podem ser resumidas como

$$2\,S_2CN_3^- + I_3^- \longrightarrow 2\,CS_2 + 3\,N_2 + 3\,I^- \quad \text{(rápido)}$$

A lei de velocidade derivada desse mecanismo é igual à lei de velocidade experimental:

$$\text{Velocidade de consumo de } I_3^- = k[CS_2][N_3^-]$$

Note que a lei de velocidade é de primeira ordem no catalisador, dissulfeto de carbono, mas de ordem zero no íon triiodeto, que aparece apenas na etapa rápida que se segue à etapa lenta.

Um **catalisador heterogêneo** é um catalisador que está em uma fase diferente da dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos, usados em reações em fase gás ou líquido. Eles são finamente divididos ou são porosos para que tenham a grande área superficial necessária para as reações elementares que permitem o caminho catalisado. Um exemplo é o catalisador ferro usado no processo de Haber para a amônia, outro é o níquel finamente dividido, usado na hidrogenação do eteno:

$$H_2C{=}CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_3C{-}CH_3(g)$$

O reagente é adsorvido na superfície do catalisador. Quando uma molécula de reagente se liga à superfície do catalisador, suas ligações são enfraquecidas e a reação pode ocorrer mais rapidamente, porque as ligações são quebradas mais facilmente (Fig. 14.36). Uma etapa importante do mecanismo do processo de Haber é a adsorção de moléculas de N_2 sobre o ferro e o enfraquecimento da ligação tripla forte N≡N.

Teste 14.14A Como um catalisador afeta (a) a velocidade da reação inversa, (b) o ΔH da reação?

[*Resposta:* (a) Aumenta, (b) não afeta]

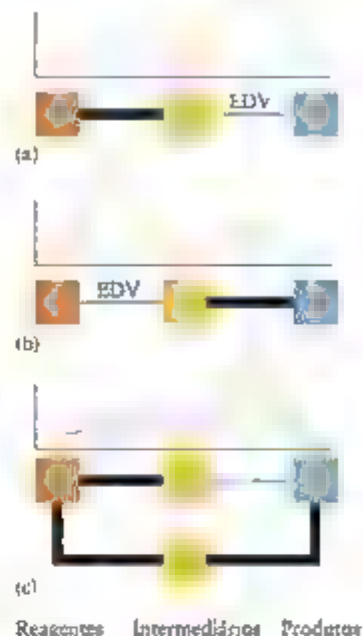
Teste 14.14B Como um catalisador homogêneo afeta (a) a lei de velocidade, (b) a constante de equilíbrio?

Os catalisadores participam das reações, mas não são consumidos. Eles permitem um caminho de reação com energia de ativação mais baixa. Os catalisadores são classificados como homogêneos e heterogêneos.

14.15 Catalisadores industriais

Os conversores catalíticos de automóveis usam catalisadores para garantir a combustão rápida e completa do combustível que não foi queimado nos cilindros (Fig. 14.37). A mis-

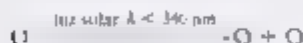
FIGURA 14.36 Reação entre o eteno, $CH_2{=}CH_2$, e o hidrogênio em uma superfície de metal catalítica. Nesta sequência de imagens, vemos a molécula de eteno se aproximando da superfície do metal, na qual moléculas de hidrogênio já estão adsorvidas: ao adsorver, elas dissociam e se fixam à superfície como átomos de hidrogênio. A seguir, depois que a molécula de eteno também se fixa à superfície, ela encontra um átomo de hidrogênio e forma uma ligação. Nesse momento, o radical $\cdot CH_2CH_3$ permanece preso à superfície por um dos átomos de carbono. Por fim, o radical e outro átomo de hidrogênio se encontram e forma-se etano, que escapa da superfície.

Animação 14.36

QUADRO 14.3 O que isto tem a ver com... o meio ambiente?

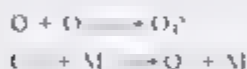
Proteção da camada de Ozônio

A cada ano, nosso planeta é bombardeado com energia do Sol suficiente para destruir toda a vida. Apenas o ozônio da estratosfera nos protege desse ataque violento. No entanto, o ozônio está ameaçado pelo modo de vida moderno. Os produtos químicos usados como refrigerantes e propelentes, como os cloro-fluoro-carbonetos (CFCs) e os óxidos de nitrogênio dos escapamentos de jatos, são os responsáveis por buracos na camada de ozônio protetora da Terra. Como eles agem como catalisadores, até mesmo pequenas quantidades desses reagentes podem causar grandes alterações na vasta extensão da estratosfera.

O ozônio se forma na estratosfera em duas etapas. Primeiramente, moléculas de oxigênio ou outro composto contendo oxigênio são quebrados pela luz do Sol, um processo chamado *fotodissociação*:

$$O_2 \xrightarrow{\text{luz solar } \lambda < 340 \text{ nm}} O + O$$

Então, os átomos de oxigênio, que são radicais reativos com dois elétrons desemparelhados, reagem com as moléculas de O_2, mais abundantes, para formar o ozônio. As moléculas de ozônio formam-se em um estado com energia tão alta que seus movimentos vibracionais as quebrariam rapidamente, a não ser que outra molécula, em geral O_2 ou N_2, colida primeiro com elas. A outra molécula, indicada como M, retira parte da energia:

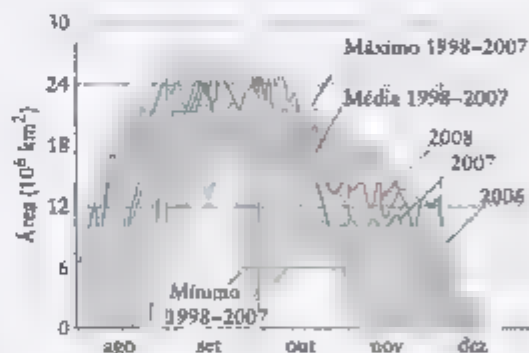
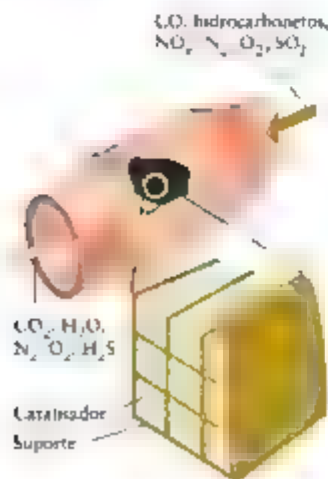
$$O + O_2 \longrightarrow O_3^*$$

$$O_3^* + M \longrightarrow O_3 + M$$

em que * representa um estado de alta energia. A reação total, a soma dessas duas reações elementares (após multiplicá-las por 2) e da reação apresentada antes, é $3\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3$. Essa reação exotérmica converte a luz solar em calor, o que aumenta a temperatura da estratosfera. Parte do ozônio é decomposta por radiação ultravioleta:

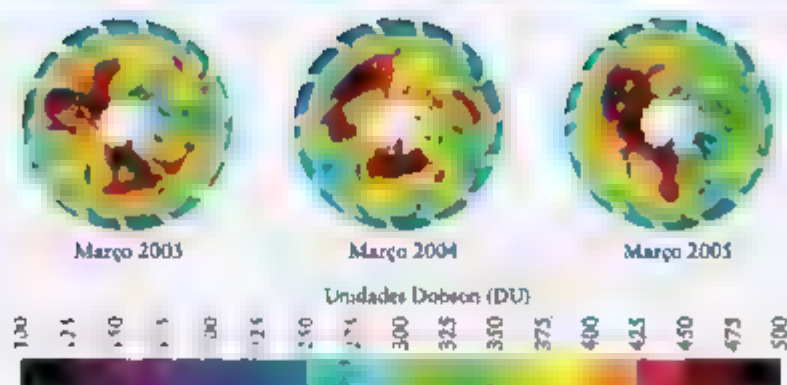
$$O_3 \xrightarrow{\lambda < 340 \text{ nm}} O + O_2$$

O átomo de oxigênio produzido nessa etapa pode reagir com moléculas de oxigênio para produzir mais ozônio, de modo que normalmente a concentração de ozônio na estratosfera permanece constante, com variações sazonais. Como a decomposição de ozônio absorve radiação ultravioleta, ela ajuda a proteger a Terra de danos produzidos pela radiação.

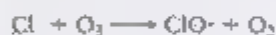
Advertências sobre a possibilidade de reagentes *antropogênicos* (produzidos pelo homem) ameaçarem o ozônio da estratosfera começaram a aparecer em 1970 e 1971, quando Paul Crutzen concluiu experimentalmente que moléculas de NO e NO_2 catalisam a destruição do ozônio. Os óxidos de nitrogênio são produzidos naturalmente na atmosfera pelos relâmpagos e pela combustão em motores de automóveis e aviões. Entretanto, somente o N_2O é suficientemente inerte para chegar à estratosfera, onde é convertido em NO.

Mario Molina e Sherwood Rowland, em 1974, aproveitaram o trabalho de Crutzen e outros dados para construir um modelo da estratosfera que explicava como os cloro-fluoro-carbonetos também poderiam ameaçar a camada de ozônio.[1] Em 1985, verificou-se que os níveis de ozônio sobre a Antártica estavam de fato caindo continuamente e haviam chegado a um mínimo jamais observado. No ano 2000, o buraco atingiu o Chile. Essas perdas, agora se sabe, têm amplitude global e tem sido postulado que elas podem estar contribuindo para o aquecimento global do hemisfério sul.

Variação da área do buraco de ozônio sobre a Antártica de agosto a dezembro em três anos e a variação total em uma década (escuro).

tura de gases que sai de um motor inclui monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e os óxidos de nitrogênio designados coletivamente como NO_x. A poluição do ar decresce se os compostos de carbono forem oxidados a dióxido de carbono e os NO_x reduzidos, por outro catalisador, a nitrogênio. O desafio é encontrar um catalisador – ou mistura de catalisadores – que acelere as reações de oxidação e redução, e seja ativo quando o carro for ligado e o motor estiver frio.

Os **catalisadores microporosos** são catalisadores heterogêneos que, devido a grande área superficial e especificidade, são usados em conversores catalíticos e muitas outras aplicações especializadas. As **zeólitas**, por exemplo, são aluminossilicatos microporosos (veja Seção 6.7) com estruturas tridimensionais que contêm canais hexagonais ligados por túneis (Fig. 14.38). A natureza fechada dos sítios ativos de zeólitas lhes dá uma vantagem sobre outros catalisa-

FIGURA 14.37 O conversor catalítico de um automóvel é feito com uma mistura de catalisadores ligados a um suporte cerâmico do tipo colmeia.

Estes mapas da concentração do ozônio sobre o Polo Norte mostram os níveis de ozônio de 2003 a 2005. A concentração normal de ozônio em latitudes temperadas é cerca de 350 DU.

Susan Solomon e James Anderson mostraram, então, que os CFCs produzem átomos de cloro e óxido de cloro nas condições da camada de ozônio e identificaram os CFCs emanados de objetos do dia a dia, como aerossóis para cabelo, refrigeradores e condicionadores de ar, como os responsáveis primários pela destruição do ozônio estratosférico. As moléculas de CFC são suficientemente inertes para resistir ao ataque dos radicais hidroxila, OH, na troposfera e (como o N_2O) chegam até a estratosfera, onde são expostas à radiação ultravioleta do Sol. Elas se dissociam facilmente sob essa radiação e formam átomos de cloro que destroem o ozônio por vários mecanismos, um dos quais é

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$
$$ClO\cdot + O\cdot \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

Os átomos de O são produzidos quando o ozônio se decompõe pela luz ultravioleta, como vimos. Note que a reação efetiva, $O_3 + O \longrightarrow O_2 + O_2$, não envolve cloro. Os átomos de cloro agem como catalisadores que se regeneram continuamente, isto é, mesmo uma pequena quantidade pode causar um grande dano.

A grande maioria das nações assinou o Protocolo de Montreal de 1987 e as adições de 1992, que exigiam que os CFC mais perigosos fossem proibidos a partir de 1996. A concentração de ozônio na estratosfera é medida pelo espectrômetro de mapeamento total de ozônio (TOMS, da NASA. Os dados de TOMS mostram que os níveis dos compostos que decompõem o ozônio estão diminuindo gradualmente. Acredita-se que, se o Protocolo de Montreal continuar a ser observado e não acontecerem erupções vulcânicas importantes (que liberam poeira que acelera a destruição do ozônio), os níveis de ozônio da estratosfera podem voltar aos níveis protetores.

Exercícios relacionados: 14.47, 14.61 e 14.99

Leitura complementar: C. Baird e M. Cann, "Stratospheric chemistry: the ozone layer," *Environmental Chemistry*, 4th edition (New York: W. H. Freeman and Company, 2008). F. S. Rowland "Stratospheric ozone depletion" Philosophical Transactions of the Royal Society B, vol. 361, 2006, pp. 769-790. D. J. Karoly, "Atmospheric science: Ozone and climate change," *Science*, vol. 302, 2003, pp. 236–237. NASA, "Ozone Hole Watch," http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/

Crutzen, Molina e Rowland receberam o Prêmio Nobel de 1995 em Química "por seu trabalho em química atmosférica, particularmente referentes à formação e decomposição do ozônio"

dores, porque os intermediários permanecem no interior dos canais até que os produtos se formem. Além disso, os canais só permitem o crescimento dos produtos até certo ponto.

Uma aplicação bem-sucedida das zeólitas é o catalisador ZSM-5, usado na conversão de metanol em gasolina. Os poros da zeólita são grandes o suficiente para produzir hidrocarbonetos de cerca de oito átomos de carbono, as cadeias não crescem muito e o equilíbrio nunca é alcançado.

Zeólitas que absorvem preferencialmente poluentes perigosos foram desenvolvidos para uso na indústria e em conversores catalíticos de veículos. Nesses conversores, eles retêm os óxidos de nitrogênio e os reduzem a nitrogênio, um gás inerte. Catalisadores com uma formulação diferente absorvem os hidrocarbonetos incompletamente queimados e os oxidam a dióxido de carbono.

Os catalisadores podem ser **envenenados** ou inativados. Uma causa comum de envenenamento é a adsorção de uma molécula tão fortemente ao catalisador que ela sela a superfície desse catalisador para reações posteriores. Alguns metais pesados, especialmente

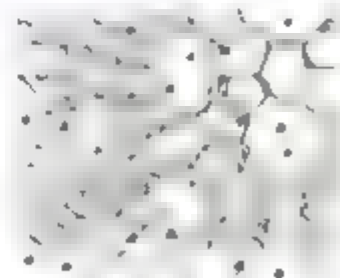



FIGURA 14.38 Estrutura da zeólita ZMS-5, um catalisador. Os reagentes propagam-se pelos canais, que são suficientemente estreitos para reter os intermediários em posições favoráveis à reação.

FIGURA 14.39 A molécula de lisozima é uma molécula de enzima típica. A lisozima ocorre em vários lugares do organismo, incluindo as lágrimas e o muco nasal. Uma de suas funções é atacar as paredes celulares de bactérias e destruí-las. Essa representação em fitas mostra somente o arranjo geral dos átomos para enfatizar a forma total da molécula. As fitas são cadeias de aminoácidos ligados uns aos outros (Seção 19.13).

o chumbo, são venenos muito potentes para catalisadores heterogêneos, o que explica por que gasolina isenta de chumbo tem de ser usada em motores equipados com conversores catalíticos. A eliminação do chumbo ainda tem o benefício complementar de diminuir a quantidade de chumbo venenoso na atmosfera.

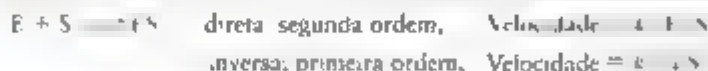
> ***Catalisadores microporosos são catalisadores heterogêneos, como, por exemplo, as zeólitas que têm grande área superficial.***

14.16 Catalisadores vivos: enzimas

As células vivas contêm milhares de tipos diferentes de catalisadores, cada um dos quais é necessário à vida. Muitos desses catalisadores são proteínas chamadas de **enzimas**, moléculas muito grandes que têm um sítio ativo semelhante a uma cavidade onde a reação acontece (Fig. 14.39). O **substrato**, a molécula sobre a qual a enzima age, encaixa-se na cavidade como uma chave se encaixa em uma fechadura (Fig. 14.40). No entanto, ao contrário de uma fechadura comum, a molécula de proteína se distorce ligeiramente quando a molécula de substrato se aproxima e sua capacidade em realizar a distorção correta também determina se a "chave" irá servir. Esse refinamento do modelo original chave-fechadura é conhecido como **mecanismo de ajuste induzido da ação enzimática**.

Uma vez no sítio ativo, o substrato reage. O produto é liberado para uso na etapa seguinte, que é controlada por outra enzima, e a molécula da enzima original fica livre para receber a próxima molécula de substrato. Um exemplo de enzima é a amilase, que ocorre na boca humana. A amilase da saliva ajuda a transformar o amido dos alimentos em glicose, que é mais facilmente digerida. Se você mastigar um biscoito por tempo suficiente, poderá notar que o sabor adocicado aumenta progressivamente.

A cinética das reações enzimáticas foi estudada pela primeira vez pelos químicos alemães Leonor Michaelis e Maud Menten no início do século XX. Eles descobriram que, quando a concentração do substrato é baixa, a velocidade de uma reação catalisada por enzima aumenta com a concentração do substrato, como no gráfico da Figura 14.41. No entanto, quando a concentração do substrato é alta, a velocidade da reação depende apenas da concentração da enzima. No **mecanismo de Michaelis-Menten** da reação enzimática, o substrato, S, e o complexo ligado enzima-substrato ES formam-se e se separam.

$$E + S \rightleftharpoons ES \quad \text{direta, segunda ordem,} \quad \text{Velocidade} = k_1[E][S]$$
$$\text{inversa, primeira ordem,} \quad \text{Velocidade} = k_1'[ES]$$

O complexo se decompõe com uma cinética de primeira ordem, liberando a enzima para agir novamente:

$$ES \longrightarrow E + \text{produto} \quad \text{direta, primeira ordem,} \quad \text{Velocidade} = k_2[ES]$$

Quando a lei de velocidade total é determinada (veja o Exercício 14.94), encontra-se

$$\text{Velocidade de formação do produto} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \qquad (19a)^*$$

em que $[E]_0$ é a concentração total de enzima (ligada e não ligada) e a **constante de Michaelis**, K_M, é

$$K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1} \qquad (19b)^*$$

FIGURA 14.40 No modelo de ação enzimática conhecido como chave-fechadura, o substrato correto é reconhecido por sua capacidade de se ajustar ao sítio ativo como uma chave se ajusta a uma fechadura. Em um refinamento desse modelo, a enzima muda ligeiramente sua forma quando a chave entra.

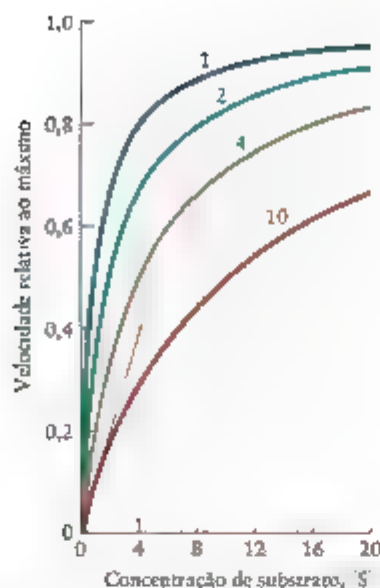



FIGURA 14.41 Gráfico da velocidade de uma reação catalisada por enzima (relativa a seu valor máximo, $k_2[E]_0$, quando S está em concentração muito alta) em função da concentração do substrato para vários valores de K_M. Em concentrações baixas de substrato, a velocidade é diretamente proporcional à concentração de substrato (como indicado pela linha preta para K_M = 10). Em concentrações altas de substrato, a velocidade torna-se constante em $k_2[E]_0$, quando as moléculas de enzima ficam "saturadas" pelo substrato. As unidades de [S] são as mesmas de K_M.

Veneno

(a)

(b)

FIGURA 14.42 (a) Um veneno de enzima (representado pela esfera roxa) pode agir ligando-se tão fortemente ao sítio ativo que o bloqueia, deixando, desse modo, a enzima fora de ação. (b) Alternativamente, a molécula de veneno pode se ligar em outro local, distorcendo a molécula da enzima e seu sítio ativo, de tal modo que o substrato não pode mais se ajustar à enzima.

Quando colocamos em gráfico a Eq. 19a em função da concentração de substrato, obtemos uma curva exatamente igual à observada experimentalmente.

Uma forma de envenenamento biológico reproduz o efeito do chumbo em um conversor catalítico. A atividade das enzimas é destruída se um substrato estranho se liga muito fortemente ao sítio de reação, porque o sítio é bloqueado e deixa de estar disponível para o substrato (Fig. 14.42). Como resultado, a cadeia de reações bioquímicas da célula para e a célula morre. A ação dos gases de nervos é atribuída à sua capacidade de bloquear as reações, controladas por enzimas, que permitem a transmissão de impulsos nervosos pelos nervos. O arsênio, o favorito dos envenenadores de ficção, age de modo semelhante. Após ingestão de As(V), na forma de íons arsenato (AsO_4^{3-}), ocorre redução a As(III), que se liga a enzimas e inibe suas ações.

As enzimas são catalisadores biológicos cuja função é modificar moléculas de substrato e promover reações.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Determinar a ordem de uma reação, sua lei de velocidade e sua constante de velocidade a partir de dados experimentais (Exemplos 14.1 e 14.2 e Testes 14.2 e 14.3).

❑ 2 Calcular uma concentração, tempo ou constante de velocidade usando uma lei de velocidade integrada (Exemplos 14.3, 14.4 e 14.5).

❑ 3 Para um processo de primeira ordem, calcular a constante de velocidade, o tempo decorrido e a quantidade remanescente, a partir da meia-vida (Teste 14.9 e Exemplo 14.6).

❑ 4 Deduzir uma lei de velocidade a partir de um mecanismo (Exemplo 14.7).

❑ 5 Mostrar como a constante de equilíbrio se relaciona com as constantes de velocidade direta e inversa das reações elementares que contribuem para a reação total (Seção 14.10).

❑ 6 Usar a equação de Arrhenius e a variação de uma constante de velocidade com a temperatura para determinar uma energia de ativação (Exemplo 14.8).

❑ 7 Usar a energia de ativação para obter a constante de velocidade em uma determinada temperatura (Exemplo 14.9).

❑ 8 Mostrar como a teoria das colisões e a teoria do estado de transição explicam a variação da velocidade das reações com a temperatura (Seções 14.12 e 14.13).

❑ 9 Descrever a ação de catalisadores em termos de um perfil de reação (Seção 14.14).

❑ 10 Escrever uma lei de velocidade para a ação das enzimas (Seção 14.16).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com um [C] *exigem cálculo avançado. Todas as velocidades são velocidades únicas de reação a menos que o texto afirme diferente.*

Velocidades de reação

14.1 Complete as afirmações seguintes, relativas à produção de amônia pelo processo de Haber, cuja reação total é $N_2(g) + 3 H_2(g) \longrightarrow 2 NH_3(g)$. (a) A velocidade de desaparecimento de N_2 é __________ vezes a velocidade de desaparecimento de H_2. (b) A velocidade de formação de NH_3 é __________ vezes a velocidade de desaparecimento de H_2. (c) A velocidade de formação de NH_3 é __________ vezes a velocidade de desaparecimento de N_2.

14.2 Complete as afirmações seguintes para a reação $6 Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2 Li_3N(s)$. (a) A velocidade de desaparecimento de N_2 é __________ vezes a velocidade de formação de Li_3N. (b) A velocidade de formação de Li_3N é __________ vezes a velocidade de desaparecimento de Li. (c) A velocidade de desaparecimento de N_2 é __________ vezes a velocidade de desaparecimento de Li.

14.3 (a) Na reação $2 CrO_4^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$, a velocidade de formação de íons dicromato é $0,14\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$. Qual é a velocidade de reação dos íons cromato? (b) Qual é a velocidade única da reação?

14.4 (a) Na reação $3 ClO^-(aq) \longrightarrow 2 Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq)$, a velocidade de formação de Cl^- é $3,6\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}min^{-1}$. Qual é a velocidade de reação de ClO^-? (b) Qual é a velocidade única da reação?

14.5 (a) O dióxido de nitrogênio, NO_2, decompõe-se com $6,5\ mmol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$ na reação $2 NO_2(g) \longrightarrow 2 NO(g) + O_2(g)$. Determine a velocidade de formação de O_2. (b) Qual é a velocidade única de reação?

14.6 Os íons manganato, MnO_4^{2-}, reagem em solução ácida com $2,0\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}min^{-1}$ para formar íons permanganato e óxido de manganês(IV): $3 MnO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) \longrightarrow 2 MnO_4^-(aq) + MnO_2(s) + 2 H_2O(l)$. (a) Qual é a velocidade de formação dos íons permanganato? (b) Qual é a velocidade de reação do $H^+(aq)$? (c) Qual é a velocidade única da reação?

14.7 A decomposição do gás iodeto de hidrogênio, $2 HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$, dá, em 700. K, os seguintes resultados:

Tempo(s)	0.	1000.	2000.	3000.	4000.	5000.
[HI] ($mmol{\cdot}L^{-1}$)	10,0	4,4	2,8	2,1	1,6	1,3

(a) Use programas de computação gráfica padronizados para lançar em gráfico a concentração de HI em função do tempo. (b) Estime a velocidade de decomposição de HI em cada instante. (c) Lance no mesmo gráfico as concentrações de H_2 e I_2 em função do tempo.

14.8 A decomposição do gás pentóxido de nitrogênio, $2 N_2O_5(g) \longrightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g)$, dá, em 298 K, os resultados mostrados adiante. (a) Use programas de computação gráfica padronizados para lançar em gráfico a concentração de N_2O_5 em função do tempo. (b) Estime a velocidade de decomposição de N_2O_5 em cada instante. (c) Lance no mesmo gráfico as concentrações de NO_2 e O_2 em função do tempo.

Tempo(s)	0.	1,11	[illegible]	3,33	4,44
[N_2O_5] ($mmol{\cdot}L^{-1}$)	[illegible]	,88	1,64	1,43	[illegible]

Leis de velocidade e ordem de reação

A Tabela 14.1 lista constantes de velocidade.

14.9 Escreva as unidades das constantes de velocidade quando as concentrações estão em mols por litro e o tempo em segundos para (a) reações de ordem zero; (b) reações de primeira ordem; (c) reações de segunda ordem.

14.10 Como as pressões parciais são proporcionais às concentrações, as leis de velocidade das reações em fase gás também podem ser expressas em termos das pressões parciais, por exemplo, como Velocidade $= kP_X$, para uma reação de primeira ordem em um gás X. Quais são as unidades das constantes de velocidade quando as pressões parciais são expressas em torrs e o tempo é expresso em segundos para (a) reações de ordem zero; (b) reações de primeira ordem; (c) reações de segunda ordem?

14.11 A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, é de primeira ordem. Qual é a velocidade inicial da decomposição de N_2O_5 quando 3,45 g de N_2O_5 são colocados em um balão de 0,750 L, aquecido em 65°C? Nesta reação, $k = 5,2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ na lei de velocidade (velocidade de decomposição de N_2O_5).

14.12 A reação de dissociação do etano, C_2H_6, em radicais metila, em temperaturas elevadas, é de primeira ordem. Se 120. mg de etano são colocados em um balão de 500. mL, aquecido em 700°C, qual é a velocidade inicial de decomposição, se $k = 5,5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ na lei de velocidade (para a velocidade de dissociação de C_2H_6)?

14.13 Quando 0,52 g de H_2 e 0,19 g de I_2 são colocados em um balão de reação de 750. mL, aquecido em 700. K, eles reagem por um processo de segunda ordem (primeira ordem em cada reagente) em que $k = 0,063\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$ na lei de velocidade (para a velocidade de formação de HI). (a) Qual é a velocidade inicial de reação? (b) Qual será o fator de aumento da velocidade de reação se a concentração de H_2 na mistura for dobrada?

14.14 Quando 420. mg de NO_2 foram colocados em um balão de 150. mL e aquecidos em 300 °C, ocorreu decomposição por um processo de segunda ordem. Na lei de velocidade de decomposição de NO_2, $k = 0,54\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$. (a) Qual foi a velocidade inicial da reação? (b) Como a velocidade da reação mudaria (e por que fator) se a massa de NO_2 no balão aumentasse para 750. mg?

14.15 Na reação $CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$, quando a concentração de OH^- dobra, a velocidade dobra. Quando só a concentração de CH_3Br aumenta por um fator de 1,2, a velocidade aumenta por um fator de 1,2. Escreva a lei de velocidade da reação.

14.16 Na reação $4 Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4 H_3O^+ \longrightarrow 4 Fe^{3+}(aq) + 6 H_2O(l)$, quando a concentração de Fe^{2+} dobra, a velocidade aumenta por um fator de 8. Quando as concentrações de Fe^{2+} e O_2 aumentam por um fator de 2, a velocidade aumenta por um fator de 16. Quando a concentração dos três reagentes dobra, a velocidade aumenta por um fator de 32. Qual é a lei de velocidade da reação?

14.17 Os seguintes dados de velocidade foram obtidos para a reação $2 A(g) + 2 B(g) + C(g) \longrightarrow 3 G(g) + 4 F(g)$

	Concentração inicial (mmol·L^{-1})			
Experimento	$[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	Velocidade inicial (mmol de G)·L^{-1}·s^{-1})
1	10.	100	700	2,0
2	20.	100.	300.	4,0
3	20.	200.	200.	16
4	10.	100.	400.	2,0
5	4,62	0,177	12,4	?

(a) Qual é a ordem de cada reagente e a ordem total da reação? (b) Escreva a lei de velocidade da reação. (c) Determine o valor da constante de velocidade da reação. (c) Prediga a velocidade inicial do experimento 5.

14.18 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $A(g) + 2\ B(g) \longrightarrow$ produto:

	Concentração inicial (mol·L^{-1})		
Experimento	$[A]_0$	$[B]_0$	Velocidade inicial (mol·L^{-1}·s^{-1})
1	0,60	0,30	12,6
2	0,20	0,30	1,4
3	0,60	0,10	4,2
4	0,17	0,25	?

(a) Qual é a ordem de cada reagente e a ordem total da reação? (b) Escreva a lei de velocidade da reação. (c) Determine, a partir dos dados, o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 4.

14.19 Os seguintes dados foram obtidos para a reação $A + B + C \longrightarrow$ produtos

	Concentração inicial (mmol·L^{-1})			
Experimento	$[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	Velocidade inicial ((mmol de A)·L^{-1}·s^{-1})
1	1,25	1,25	1,25	8,7
2	2,5	1,25	1,25	17,4
3	1,25	3,02	1,25	50,8
4	1,25	3,02	3,75	457
5	3,01	1,00	1,15	?

(a) Escreva a lei de velocidade da reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Determine, a partir dos dados, o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 5.

14.20 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $3\ A(g) + C(g) \longrightarrow$ produtos:

	Concentração inicial (mol·L^{-1})		
Experimento	$[A]_0$	$[C]_0$	Velocidade inicial (mol·L^{-1}·s^{-1})
1	1,72	2,44	0,68
2	3,44	2,44	5,44
3	1,72	0,10	2,8 × 10[illegible]
4	2,91	1,33	?

(a) Qual é a ordem de cada reagente e a ordem total da reação? (b) Escreva a lei de velocidade da reação. (c) Determine, a partir dos dados, o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 4.

Leis de velocidade integradas

14.21 Os bloqueadores beta são fármacos usados no controle da hipertensão. É importante para os médicos saber em quanto tempo um bloqueador beta é eliminado do organismo. Um certo bloqueador beta é eliminado em um processo de primeira ordem com constante de velocidade igual a $7,6 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ na temperatura normal do corpo (37°C). Um paciente recebeu 20. mg do fármaco. Que massa do fármaco permanece no organismo 5,0 h após a administração?

14.22 Na fermentação da cerveja, etanal, que tem o cheiro de maçãs verdes, é um intermediário na formação de etanol. O etanal se decompõe na seguinte reação de primeira ordem $CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$. Em uma temperatura elevada, a constante de velocidade de decomposição é $1,5 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Que concentração de etanal, cuja concentração inicial era 0,120 mol·L^{-1}, permanece 20,0 min após o começo de sua decomposição nessa temperatura?

14.23 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de primeira ordem, expressas como a velocidade de perda de A: (a) $A \longrightarrow B$, sabendo que a concentração de A decresce à metade do valor inicial em 1000. s. (b) $A \longrightarrow B$, sabendo que a concentração de A decresce de 0,67 mol·L^{-1} a 0,53 mol·L^{-1} em 25 s. (c) $2\ A \longrightarrow B + C$, sabendo que $[A]_0 = 0,153$ mol·L^{-1} e que após 115 s a concentração de B cresce para 0,034 mol·L^{-1}.

14.24 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de primeira ordem: (a) $2\ A \longrightarrow B + C$, sabendo que a concentração de A decresce a um quarto do valor inicial em 61 min. (b) $2\ A \longrightarrow B + C$, sabendo que a concentração $[A]_0 = 0,021$ mol·L^{-1} e que após 45 s a concentração de B aumenta para 0,00125 mol·L^{-1}. (c) $2\ A \longrightarrow 3\ B + C$, sabendo que $[A]_0 = 0,060$ mol·L^{-1} e que após 10,8 min a concentração de B cresce para 0,040 mol·L^{-1}. Escreva, para cada caso, a lei de velocidade da perda de A.

14.25 A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, é de primeira ordem com constante de velocidade igual a $3,7 \times 10^{-5}\ s^{-1}$, em 298 K. (a) Qual é a meia-vida (em horas) da decomposição de N_2O_5, em 298 K? (b) Se $[N_2O_5]_0 = 0,0567$ mol·L^{-1}, qual será a concentração de N_2O_5 após 3,5 h? (c) Quanto tempo (em minutos) passará até que a concentração de N_2O_5 caia de 0,0567 mol·L^{-1} para 0,0135 mol·L^{-1}?

14.26 A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, é de primeira ordem com constante de velocidade igual a $0,15\ s^{-1}$, em 353 K. (a) Qual é a meia-vida (em horas) da decomposição de N_2O_5, em 353 K? (b) Se $[N_2O_5]_0 = 0,0567$ mol·L^{-1}, qual será a concentração de N_2O_5 após 2,0 s? (c) Quanto tempo (em minutos) passará até que a concentração de N_2O_5 caia de 0,0567 mol·L^{-1} para 0,0135 mol·L^{-1}?

14.27 A meia-vida da decomposição de primeira ordem de A é 355 s. Qual é o tempo necessário para que a concentração de A caia até (a) $\frac{1}{8}\ [A]_0$; (b) um quarto da concentração inicial; (c) 15% da concentração inicial; (d) um nono da concentração inicial?

14.28 A constante de velocidade de primeira ordem da fotodissociação de A é $6,85 \times 10^{-2}\ min^{-1}$. Calcule o tempo necessário para que a concentração de A caia até (a) $\frac{1}{8}\ [A]_0$; (b) 10.% do valor inicial; (c) um terço da concentração inicial.

14.29 Na reação de primeira ordem $A \longrightarrow 3\ B + C$, quando $[A]_0 = 0,015$ mol·L^{-1}, a concentração de B cresce até 0,018 mol·L^{-1} em 3,0 min. (a) Qual é a constante de velocidade da reação expressa em termos da velocidade de desaparecimento de A? (b) Quanto tempo a mais será necessário para que a concentração de B cresça até 0,030 mol·L^{-1}?

14.30 O ácido pirúvico é um intermediário na fermentação de grãos. Durante a fermentação, a enzima piruvato carboxilase faz o piruvato eliminar dióxido de carbono. Em um experimento, 200. mL de uma solução de piruvato em água foram selados em um balão rígido de 500. mL, em 293 K, com a concentração inicial de 3,23 mmol·L^{-1}. Como a concentração da enzima permaneceu constante, a reação foi de primeira ordem no íon piruvato. A eliminação de CO_2 na reação foi seguida pela medida da pressão parcial do gás CO_2. A pressão do gás subiu de zero a 100. Pa em 522 s. Qual é a constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem?

14.31 Os dados a seguir foram obtidos para a reação $2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$, em 580 K.

Tempo (s)	0	1000.	2000.	3000.	4000.
[HI] (mol·L^{-1})	1,0	0,11	0,061	0,041	0,031

(a) Use programas de computação gráfica para lançar os dados em um gráfico apropriado e determinar a ordem da reação. (b) Determine, a partir do gráfico, a constante de velocidade de (i), a lei de velocidade da perda de HI e (ii) a lei de velocidade única.

14.32 Os dados a seguir foram obtidos para a reação $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$, em 780 K. (a) Use programas de computação gráfica para lançar os dados em gráfico apropriado e determinar a ordem da reação. (b) Determine, a partir do gráfico, a constante de velocidade do desaparecimento de I_2.

Tempo (s)	0	1,0	2,0	3,0	4,0
[I_2] (mmol·L^{-1})	1,00	0,43	0,27	0,20	0,16

14.33 A meia-vida da reação de segunda ordem de uma substância A é 50,5 s quando $[A]_0$ = 0,84 mol·L^{-1}. Calcule o tempo necessário para que a concentração de A caia até (a) um dezesseis avos; (b) um quarto; (c) um quinto do valor original.

14.34 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de segunda ordem. (a) $2\,A \longrightarrow B + 2\,C$, sabendo que a concentração de A decresce de 2,50 mmol·L^{-1} até 1,25 mmol·L^{-1} em 100 s. (b) $A \longrightarrow C + 2\,D$, sabendo que $[A]_0$ = 0,300 mol·L^{-1} e que a concentração de C aumenta até 0,010 mol·L^{-1} em 200. s. Expresse os resultados em termos da lei de velocidade da perda de A.

14.35 A decomposição do cloreto de sulfurila, SO_2Cl_2, segue uma cinética de primeira ordem e $k = 2{,}81 \times 10^{-3}$ min^{-1}, em uma determinada temperatura. (a) Determine a meia-vida da reação. (b) Determine o tempo necessário para que a concentração de SO_2Cl_2 caia até 10% de sua concentração inicial. (c) Se 14,0 g de SO_2Cl_2 foram selados em um reator de 2500. L e aquecidos na temperatura acima, que massa restará após 1,5 h?

14.36 O etano, C_2H_6, forma radicais ·CH_3, em 700. °C, em uma reação de primeira ordem, para a qual k = 1,98 h^{-1}. (a) Qual é a meia-vida da reação? (b) Calcule o tempo necessário para que a quantidade de etano caia de $1{,}15 \times 10^{-3}$ mol até $2{,}35 \times 10^{-4}$ mol em um reator de 500. mL, em 700. °C. (c) Quanto restará de uma amostra de 6,88 mg de etano em um reator de 500. mL, em 700. °C, após 45 min?

14.37 Determine o tempo necessário para que ocorram as seguintes reações de segunda ordem: (a) $2\,A \longrightarrow B + C$, sabendo que a concentração de A decresce de 0,10 mol·L^{-1} até 0,080 mol·L^{-1} e que k = 0,015 L·mol^{-1}·min^{-1} para a lei de velocidade expressa em termos da perda de A; (b) $A \longrightarrow 2\,B + C$, sabendo que $[A]_0$ = 0,15 mol·L^{-1} para que a concentração de B aumente até 0,19 mol·L^{-1}, sabendo que k = 0,0035 L·mol^{-1}·min^{-1} na lei de velocidade para a perda de A.

14.38 A constante de velocidade de segunda ordem da decomposição de NO_2 (em NO e O_2), em 573 K, é 0,54 L·mol^{-1}·s^{-1}. Calcule o tempo necessário para que a concentração inicial de 0,20 mol·L^{-1} de NO_2 caia até (a) a metade; (b) um dezesseis avos; (c) um nono de seu valor inicial.

14.39 Suponha que uma reação tem a forma $aA \longrightarrow$ produtos e que, usando a velocidade única de reação, podemos escrever a lei *velocidade* = k[A]. Derive a expressão da concentração de A no instante t e a expressão da meia-vida de A em termos de a e k.

14.40 Suponha que uma reação tem a forma $aA \longrightarrow$ produtos e que, usando a velocidade única de reação, podemos escrever a lei *velocidade* = $k[A]^2$. Derive a expressão da concentração de A no instante t e a expressão da meia-vida de A em termos de a e k.

14.41 Derive uma expressão para a meia-vida de um reagente A que decai em uma reação de terceira ordem, cuja constante de velocidade é igual a k.

14.42 Derive uma expressão para a meia-vida de um reagente A que decai em uma reação de ordem n (em que $n > 1$), cuja constante de velocidade é igual a k.

Mecanismos de reação

14.43 Escreva a reação total que corresponde ao seguinte mecanismo proposto e identifique os intermediários de reação:

Etapa 1 $AC + B \longrightarrow AB + C$

Etapa 2 $AC + AB \longrightarrow A_2B + C$

14.44 Escreva a reação total que corresponde ao seguinte mecanismo proposto e identifique os intermediários de reação:

Etapa 1 $C_4H_9Br \longrightarrow C_4H_9^+ + Br^-$

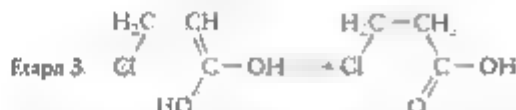
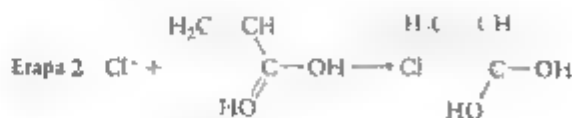
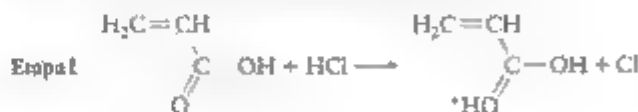
Etapa 2 $C_4H_9^+ + H_2O \longrightarrow C_4H_9OH_2^+$

Etapa 3 $C_4H_9OH_2^+ + H_2O \longrightarrow C_4H_9OH + H_3O^+$

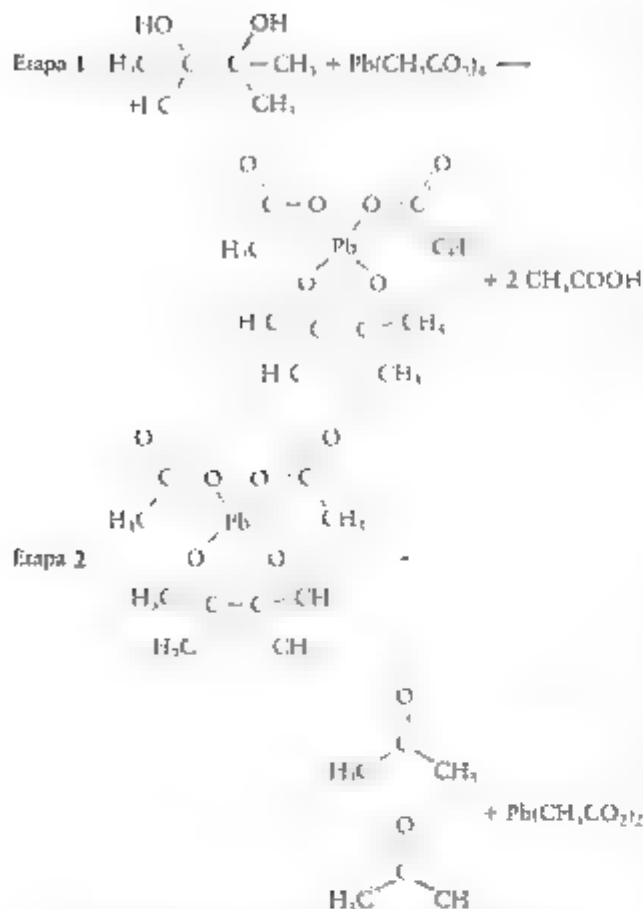
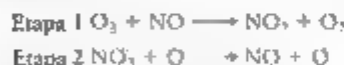
14.45 Escreva a reação total que corresponde ao seguinte mecanismo proposto e identifique os intermediários de reação:

Etapa 1 $H_2C{=}CH{-}C({=}O){-}OH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C({=}{}^{+}HO){-}OH + Cl^-$

Etapa 2 $Cl^- + H_2C{=}CH{-}C({=}HO^+){-}OH \longrightarrow Cl{-}H_2C{-}CH{=}C(HO){-}OH$

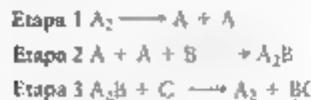
Etapa 3 $Cl{-}H_2C{-}CH{=}C(HO){-}OH \longrightarrow Cl{-}H_2C{-}CH_2{-}C({=}O){-}OH$

14.46 O acetato de chumbo(IV) quebra os dióis orgânicos como o 2,3-di-hidróxi-2,3-dimetil-butano em água para dar cetonas. Escreva a reação total do mecanismo proposto abaixo e identifique possíveis intermediários de reação:

Etapa 1 $(H_3C)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 + Pb(CH_3CO_2)_4 \longrightarrow$ [intermediário cíclico com Pb: $(CH_3CO_2)_2Pb$ ligado a O–C$(CH_3)_2$–C$(CH_3)_2$–O] $+ 2\ CH_3COOH$

Etapa 2 [intermediário cíclico com Pb] $\longrightarrow$ 2 $(H_3C)_2C{=}O$ $+ Pb(CH_3CO_2)_2$

14.47 A contribuição para a destruição da camada de ozônio atribuída a aviões em grande altura segue o seguinte mecanismo proposto:

Etapa 1 $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$

Etapa 2 $NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$

(a) Escreva a reação total. (b) Escreva a lei de velocidade de cada etapa e indique sua molecularidade. (c) Qual é o intermediário da reação? (d) Um catalisador é uma substância que acelera a velocidade de uma reação e é regenerada no processo. Qual é o catalisador nesta reação? (Veja o Quadro 14.3.)

14.48 O seguinte mecanismo foi proposto para uma reação:

Etapa 1 $A_2 \longrightarrow A + A$

Etapa 2 $A + A + B \longrightarrow A_2B$

Etapa 3 $A_2B + C \longrightarrow A_2 + BC$

(a) Escreva a reação total. (b) Escreva a lei de velocidade de cada etapa e indique sua molecularidade. (c) Quais são os intermediários da reação? (d) Um catalisador é uma substância que acelera a velocidade de uma reação e é regenerada no processo. Qual é o catalisador nesta reação?

14.49 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o bromo:

Etapa 1 $NO + Br_2 \longrightarrow NOBr_2$ (lenta)

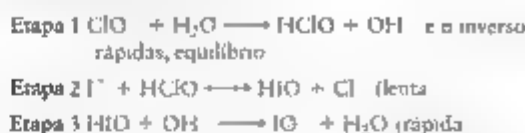
Etapa 2 $NOBr_2 + NO \longrightarrow NOBr + NOBr$ (rápida)

Escreva a lei de velocidade da formação de NOBr correspondente a esse mecanismo.

14.50 O mecanismo proposto para a oxidação do íon iodeto pelo íon hipoclorito em água é

Etapa 1 $ClO^- + H_2O \longrightarrow HClO + OH^-$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)

Etapa 2 $I^- + HClO \longrightarrow HIO + Cl^-$ (lenta)

Etapa 3 $HIO + OH^- \longrightarrow IO^- + H_2O$ (rápida)

Escreva a lei de velocidade de formação de HIO correspondente a esse mecanismo.

14.51 Foram propostos três mecanismos para a reação $NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$.

(a) **Etapa 1** $NO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + NO$

(b) **Etapa 1** $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$ (lenta)
Etapa 2 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ (rápida)

(c) **Etapa 1** $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)
Etapa 2 $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ (lenta)

Que mecanismo concorda com a seguinte lei de velocidade: Velocidade $= k[NO_2]^2$? Explique seu raciocínio.

14.52 Quando a velocidade da reação $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ foi estudada, descobriu-se que a velocidade dobrava quando a concentração de O_2 dobrava, mas ela quadruplicava quando a concentração de NO dobrava. Qual dos seguintes mecanismos está de acordo com essas observações? Explique seu raciocínio.

(a) **Etapa 1** $NO + O_2 \longrightarrow NO_3$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)
Etapa 2 $NO + NO_3 \longrightarrow NO_2 + NO_2$ (lenta)

(b) **Etapa 1** $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$ (lenta)
Etapa 2 $O_2 + N_2O_2 \longrightarrow N_2O_4$ (rápida)
Etapa 3 $N_2O_4 \longrightarrow NO_2 + NO_2$ (rápida)

Velocidades e equilíbrio

14.53 Diga quais das seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas. Se uma afirmação for falsa, explique por quê. (a) Em uma reação cuja constante de equilíbrio é muito grande, a constante de velocidade da reação direta é muito maior do que a constante de velocidade da reação inversa. (b) No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais. (c) O aumento da concentração de um reagente aumenta a velocidade de uma reação porque aumenta a constante de velocidade da reação direta.

14.54 Diga quais das seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas. Se uma afirmação for falsa explique por quê. (a) A constante de equilíbrio de uma reação é igual à constante de velocidade da reação direta dividida pela constante de velocidade da reação inversa. (b) Em uma reação que é uma série de etapas de equilíbrio, a constante de equilíbrio total é igual ao produto de todas as constantes de velocidade das reações diretas dividido pelo produto de todas as constantes de velocidade das reações inversas. (c) O aumento da concentração de um produto aumenta a velocidade da reação inversa e por isso a velocidade da reação direta também tem de aumentar.

14.55 Examine a reação $A \rightleftharpoons B$, que é de primeira ordem nas duas direções, com constantes de velocidade k e k'. Inicialmente, só A está presente. Mostre que as concentrações se aproximam do equilíbrio com uma velocidade que depende de k e de k'.

14.56 Repita o Exercício 14.55 para a mesma reação, porém considere o equilíbrio de segunda ordem nas duas direções.

Efeito da temperatura

14.57 (a) Use programas de computação gráfica padronizados para fazer o gráfico de Arrhenius apropriado aos dados aqui apresentados da conversão de ciclo-propano em propeno e para calcular a energia de ativação da reação. (b) Qual é o valor da constante de velocidade em 600°C?

T (K)	750.	800.	850.	900
k (s^{-1})	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	0,26

14.58 (a) Use programas de computação gráfica padronizados para fazer o gráfico de Arrhenius apropriado aos dados aqui apresentados da decomposição de iodo-etano em eteno e iodeto de hidrogênio, $C_2H_5I(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$, e para determinar a energia de ativação da reação. (b) Qual é o valor da constante de velocidade em 400 °C?

T (K)	660	680	720	760
k (s^{-1})	$7,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$	0,11

14.59 A constante de velocidade da reação de primeira ordem $2\ N_2O(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$ é $0,76\ s^{-1}$, em 1000. K, e $0,87\ s^{-1}$, em 1030. K. Calcule a energia de ativação da reação.

14.60 A constante de velocidade da reação de segunda ordem $2\ HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$ é $2,4 \times 10^{-6}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 575 K, e $6,0 \times 10^{-5}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 630. K. Calcule a energia de ativação da reação.

14.61 A constante de velocidade da reação $O(g) + N_2(g) \longrightarrow NO(g) + N(g)$, que ocorre na estratosfera, é $9,7 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 800.°C. A energia de ativação da reação é $315\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Determine a constante de velocidade em 700.°C. (Veja o quadro 14.3)

14.62 A constante de velocidade da reação entre CO_2 e OH^- em água para dar o íon HCO_3^- é $1,5 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 25°C. Determine a constante de velocidade na temperatura do sangue (37°C), sabendo que a energia de ativação da reação é $38\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.

14.63 A constante de velocidade da decomposição de N_2O_5, em 45°C, é $k = 5,1 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. A energia de ativação da reação é $103\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Determine o valor da constante de velocidade, em 50°C.

14.64 O etano, C_2H_6, se dissocia em radicais metila, em 700.°C, com constante de velocidade $k = 5,5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Determine a constante de velocidade, em 800 °C, sabendo que a energia de ativação da reação é $384\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.

14.65 Na reação reversível, em uma etapa, $2A \rightleftharpoons B + C$, a constante de velocidade da reação direta de formação de B é $265\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}min^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $392\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}min^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $39,7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ e a da reação inversa é 25,4 kJ·mol-1. (a) Qual é a constante de equilíbrio da reação? (b) A reação é exotérmica ou endotérmica? (c) Qual será o efeito do aumento da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio?

14.66 Na reação reversível, em uma etapa, $A + B \rightleftharpoons C + D$, a constante de velocidade da reação direta é $52,4\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}h^{-1}$ e a da reação inversa é $32,1\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}h^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $35,2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ e a da reação inversa é $44,0\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. (a) Qual é a constante de equilíbrio da reação? (b) A reação é exotérmica ou endotérmica? (c) Qual será o efeito do aumento da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio?

Catálise

14.67 A presença de um catalisador permite um caminho de reação no qual a energia de ativação de uma certa reação é reduzida de $125\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ para $75\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. (a) Que fator de aumento tem a velocidade da reação, em 298 K, sendo os demais fatores iguais? (b) Que fator de aumento teria a velocidade da reação, se ela fosse conduzida em 350. K, sendo os demais fatores iguais?

14.68 A presença de um catalisador permite um caminho de reação no qual a energia de ativação de uma certa reação é reduzida de $88\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ para $53\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. (a) Que fator de aumento tem a velocidade da reação, em 300. K, sendo os demais fatores iguais? (b) Por qual fator aumentaria a velocidade da reação, se ela fosse conduzida em 400. K?

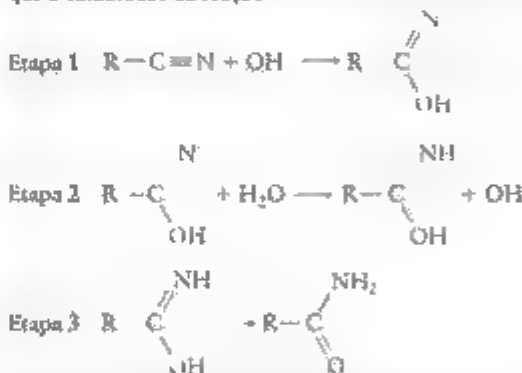
14.69 A velocidade de uma reação aumenta por um fator de 1000. na presença de um catalisador, em 25°C. A energia de ativação da trajetória inicial é $98\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a energia de ativação da nova trajetória, sendo os demais fatores iguais? Na prática, a nova trajetória tem também um fator pré-exponencial diferente.

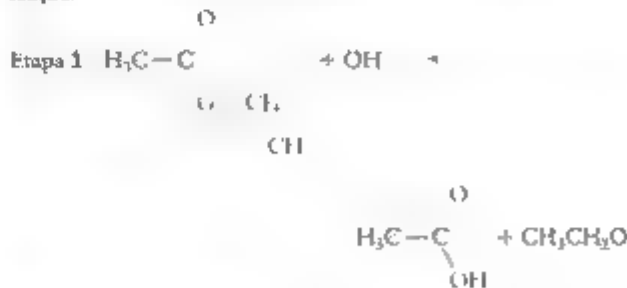
14.70 A velocidade de uma reação aumenta por um fator de 500. na presença de um catalisador, em 37°C. A energia de ativação da trajetória inicial é $106\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a energia de ativação da nova trajetória, sendo os demais fatores iguais? Na prática, a nova trajetória tem também um fator pré-exponencial diferente.

14.71 A hidrólise em meio básico de uma nitrila orgânica, um composto que tem um grupo $-C{\equiv}N$, em meio básico, segue o mecanismo proposto abaixo. Escreva uma equação completa e balanceada para a reação total, liste os intermediários e identifique o catalisador da reação.

Etapa 1 $R{-}C{\equiv}N + OH^- \longrightarrow R{-}C({=}N^-){-}OH$

Etapa 2 $R{-}C({=}N^-){-}OH + H_2O \longrightarrow R{-}C({=}NH){-}OH + OH^-$

Etapa 3 $R{-}C({=}NH){-}OH \longrightarrow R{-}C({=}O){-}NH_2$

14.72 Examine o seguinte mecanismo da hidrólise do acetato de etila. Escreva uma equação completa e balanceada para a reação total, liste os intermediários e identifique o catalisador da reação.

Etapa 1 $H_3C{-}C({=}O){-}O{-}CH_2CH_3 + OH^- \longrightarrow H_3C{-}C({=}O){-}OH + CH_3CH_2O^-$

Etapa 2 $CH_3CH_2O^- + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + OH^-$

14.73 Indique quais das seguintes declarações sobre a catálise são verdadeiras. Se a declaração for falsa, explique por quê. (a) Em um processo de equilíbrio, o catalisador aumenta a velocidade da reação direta e deixa inalterada a velocidade da reação

inversa. (b) O catalisador não é consumido durante a reação. (c) A trajetória da reação é a mesma na presença ou na ausência do catalisador, mas as constantes de velocidade das reações direta e inversa diminuem. (d) Um catalisador deve ser cuidadosamente escolhido de modo a mudar o equilíbrio na direção dos produtos.

14.74 Indique quais das seguintes declarações sobre a catálise são verdadeiras. Se a declaração for falsa, explique por quê. (a) Um catalisador heterogêneo funciona porque liga uma ou mais de uma das moléculas que sofrem reação na superfície do catalisador. (b) As enzimas são proteínas que ocorrem na natureza e servem de catalisadores em sistemas biológicos. (c) A constante de equilíbrio de uma reação é maior na presença de um catalisador, mas as constantes de velocidade das reações direta e inversa diminuem. (d) Um catalisador muda a trajetória de uma reação de modo a torná-la mais exotérmica.

14.75 A equação de velocidade de Michaelis-Menten das reações enzimáticas geralmente é escrita como a velocidade de formação do produto (Eq. 19a). Essa equação mostra que 1/Velocidade (em que velocidade refere-se à formação do produto) depende linearmente da concentração do substrato [S]. Esta relação permite a determinação de K_M. Derive a equação e esquematize 1/Velocidade contra 1/[S]. Rotule os eixos, o intercepto de *y* e a inclinação da reta com suas funções correspondentes.

14.76 A constante de Michaelis-Menten (K_M) é uma medida da estabilidade do complexo enzima-substrato. Uma grande constante de Michaelis-Menten indica um complexo enzima-substrato estável ou instável? Explique seu raciocínio.

Exercícios integrados

14.77 Cada uma das etapas seguintes é uma reação elementar. Escreva sua lei de velocidade e indique sua molecularidade (a) $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$; (b) $Cl_2 \longrightarrow Cl + Cl$; (c) $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$. (d) Quais dessas reações podem ser iniciadores de reações em cadeia?

14.78 Cada uma das etapas seguintes é uma reação elementar. Escreva sua lei de velocidade e indique sua molecularidade (a) $O + CF_2Cl_2 \longrightarrow ClO + CF_2Cl$; (b) $OH + NO_2 + N_2 \longrightarrow HNO_3 + N_2$; (c) $ClO^- + H_2O \longrightarrow HClO + OH^-$. (d) Quais dessas reações podem ser propagadores de reações em cadeia?

14.79 Em algumas reações, dois ou mais produtos diferentes podem ser formados por caminhos diferentes. Se o produto formado pela reação mais rápida predomina, diz-se que a reação está sob controle cinético. Se o produto formado for o mais estável termodinamicamente, diz-se que a reação está sob controle termodinâmico. Na reação do HBr com o intermediário reativo $CH_3CH{=}CHCH_2^+$, em temperatura baixa, o produto predominante é $CH_3CHBrCH{=}CH_2$, mas, em temperatura mais alta, o produto predominante é $CH_3CH{=}CHCH_2Br$. (a) Que produto se forma pelo caminho que tem a energia de ativação mais alta? (b) O controle cinético predomina em temperatura mais baixa ou em temperatura mais alta? Explique suas respostas.

14.80 Um composto orgânico A pode se decompor por dois caminhos cineticamente controlados para dar os produtos B ou C (veja o Exercício 14.79). A energia de ativação da formação de B é maior do que a da formação de C. A razão [B]/[C] aumenta ou diminui quando a temperatura aumenta? Explique sua resposta.

14.81 A constante de equilíbrio da ligação de segunda ordem de um substrato ao sítio ativo de uma enzima é 326 em 310 K. Na mesma temperatura, a constante de velocidade da ligação de segunda ordem é $7,4 \times 10^7$ L·mol^{-1}·s^{-1}. Qual é constante de velocidade da perda do substrato que não reagiu com o centro ativo (o inverso da reação de ligação)?

14.82 Os compostos A e B são instáveis e se decompõem em um processo de primeira ordem. Em 398 K, a constante de velocidade de decomposição de A é $3,6 \times 10^{-3}$ s^{-1}. Recipientes separados de A e de B foram preparados com concentrações iniciais de 0,120 (mol de A)·L^{-1} e 0,240 (mol de B)·L^{-1}. Após 5,0 h, a concentração de A era igual a três vezes a concentração de B. (a) Qual era a concentração de A após aquele tempo? Qual é a constante de velocidade da decomposição de B em 398 K?

14.83 Os dados da decomposição de primeira ordem do composto X, um gás, estão representados nas figuras abaixo. As esferas verdes representam o composto. Os produtos da decomposição não estão representados. Os tempos de reação estão abaixo de cada balão. (a) Determine a meia-vida da reação. (b) Desenhe o aspecto das moléculas do balão após 8 segundos.

14.84 Determine a molecularidade das seguintes reações elementares

(a) ○ + ● ● → ○● + ●

(c) ○ + ○ + ● → ● + ○—○

14.85 As seguintes leis de velocidade foram derivadas de uma reação elementar. Escreva, para cada caso, a equação química da reação, determine sua molecularidade e desenhe uma estrutura proposta para o complexo ativado.

(a) Velocidade = $k[CH_3CHO]$ (Os produtos são CH_3 e CHO.)

(b) Velocidade = $k[I]^2[Ar]$ (Os produtos são I_2 e Ar; o papel do Ar é remover energia durante a formação do produto.)

(c) Velocidade = $k[O_2][NO]$ (Os produtos são NO_2 e O.)

14.86 A meia-vida para a decomposição de primeira ordem do azometano, $CH_3N{=}NCH_3$, na reação $CH_3N{=}NCH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$ é 1,02 s, em 300°C. Uma amostra de 45,0 mg de azometano foi colocada em um reator de 300. mL e aquecida até 300°C. (a) Que massa (em miligramas) de azometano permanece no reator após 10. s? (b) Determine a pressão parcial exercida pelo $N_2(g)$ no reator após 3,0 s.

14.87 Todos os processos de decaimento radioativo seguem cinéticas de primeira ordem. A meia-vida do isótopo radioativo trítio (^{3}H ou T) é 12,3 anos. Quanto restará de uma amostra de 25,0 mg de trítio após 10,9 anos?

14.88 O seguinte mecanismo foi proposto para a formação de hidrazina, $N_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2H_4(g)$:

Etapa 1 $N_2 + H_2 \longrightarrow N_2H_2$

Etapa 2 $H_2 + N_2H_2 \longrightarrow N_2H_4$

A lei de velocidade da reação é Velocidade = $k[N_2][H_2]^2$. Qual é a etapa lenta? Mostre como chegou a esse resultado.

14.89 A hidrólise da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) produz frutose e glicose: $C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6$(glicose, aq) + $C_6H_{12}O_6$(frutose, aq). Dois mecanismos foram propostos para essa reação.

(i) $C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (lento)

$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$ (rápido)

(ii) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (lento)

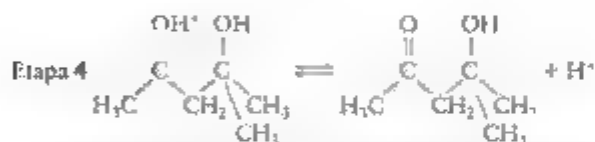
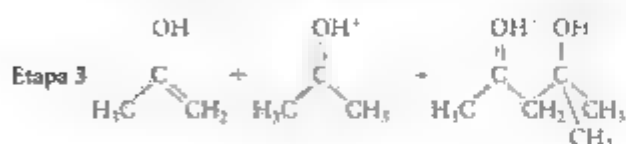
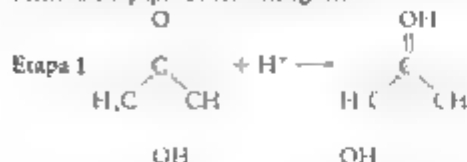
Sob que condições pode-se usar dados cinéticos para distinguir esses dois mecanismos?

14.90 As cetonas reagem entre si em um processo conhecido como condensação de aldol. O mecanismo dessa reação é dado abaixo. Escreva a reação total, identifique os intermediários e determine o papel do íon hidrogênio.

Etapa 1 $\quad H_3C{-}C({=}O){-}CH_3 + H^+ \longrightarrow H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_3$

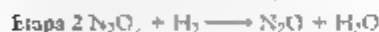
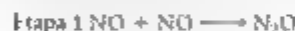
Etapa 2 $\quad H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_3 \rightleftharpoons H_3C{-}C(OH){=}CH_2 + H^+$

Etapa 3 $\quad H_3C{-}C(OH){=}CH_2 + H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3$

Etapa 4 $\quad H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 \rightleftharpoons H_3C{-}C({=}O){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 + H^+$

14.91 A lei de velocidade da reação $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$ é velocidade $= k[NO]^2[H_2]$ e o mecanismo proposto é

Etapa 1 $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$

Etapa 2 $N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$

Etapa 3 $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$

(a) Que etapa do mecanismo provavelmente determina a velocidade? Explique sua resposta. (b) Esquematize um perfil de reação para a reação total, que é exotérmica. Indique no gráfico as energias de ativação de cada etapa e a entalpia total da reação.

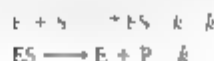
14.92 (a) Use programas de computação gráfica padronizados para calcular a energia de ativação da hidrólise ácida da sacarose a glicose e frutose. Use um gráfico de Arrhenius e os dados da tabela abaixo. (b) Calcule a constante de velocidade em 37°C (temperatura do organismo). (c) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a variação de entalpia dessa reação, imaginando que as entalpias de solvatação dos açúcares são desprezíveis. Esquematize um perfil de energia para o processo total.

Temperatura (°C)	k (s^{-1})
24	$4{,}8 \times 10^{-3}$
28	$7{,}8 \times 10^{-3}$
32	13×10^{-3}
36	$20. \times 10^{-3}$
40.	32×10^{-3}

14.93 O leite cru azeda em aproximadamente 4 h, em 28°C, mas leva cerca de 48 h para que o mesmo aconteça em um refrigerador, em 5°C. Qual é a energia de ativação do azedamento do leite?

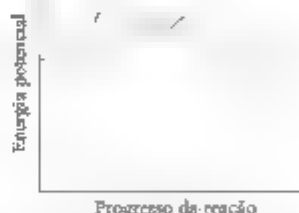
14.94 (a) Use o mecanismo abaixo e derive a Eq. 19a, que Michaelis e Menten propuseram como representação da velocidade de formação de produtos em uma reação catalisada enzimaticamente. (b) Mostre que a velocidade é independente da concentração do substrato em altas concentrações do substrato.

$E + S \rightleftharpoons ES \quad k_1, k_1'$

$ES \longrightarrow E + P \quad k_2$

em que E é a enzima livre, S é o substrato, ES é o complexo enzima-substrato e P é o produto. Observe que a concentração da enzima livre no estado estacionário é igual à concentração inicial da enzima menos a quantidade de enzima presente no complexo enzima-substrato: $[E] = [E]_0 - [ES]$.

14.95 Para a conversão catalisada por enzima de certo substrato, $K_M = 0{,}038\ mol{\cdot}L^{-1}$, em 25°C. Quando a concentração do substrato é $0{,}156\ mol{\cdot}L^{-1}$, a velocidade da reação é $1{,}21\ mmol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$. O máximo da velocidade da reação de conversão é atingido em altas concentrações do substrato (veja o Exercício 14.94). Calcule a velocidade máxima desta reação catalisada por enzima.

14.96 Um gás composto por moléculas de diâmetro 0,5 nm participa de uma reação, em 300. K e 1,0 atm, com outro gás (presente em grande excesso), formado por moléculas com mais ou menos o mesmo tamanho e massa, para formar um produto em fase gás, em 300. K. A energia de ativação da reação é $25\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Use a teoria da colisão para calcular a razão entre as velocidades de reação em 320 K e em 300. K.

14.97 Veja a ilustração abaixo. (a) Quantas etapas tem a reação? (b) Qual é a etapa que controla a velocidade? (c) Qual é a etapa mais rápida? (d) Quantos intermediários se formam na reação? (e) Um catalisador que só ativa a terceira etapa foi adicionado. Que efeito, se tem algum, o catalisador tem sobre a velocidade total, da reação?

14.98 As reações de segunda ordem da Tabela 14.4 têm grandes variações de energia de ativação. Em um complexo ativado, as ligações dos reagentes aumentam enquanto as ligações do produto começam a se formar. Determine que ligações têm de aumentar para formar o complexo ativado em cada reação e use entalpias de ligação (Seções 2.14, 2.15 e 7.20) para explicar as diferenças de energia de ativação.

14.99 O mecanismo seguinte foi proposto para explicar a contribuição dos cloro-fluoro-carbonetos na destruição da camada de ozônio:

Etapa 1 $O_3 + Cl \longrightarrow ClO + O_2$

Etapa 2 $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$

(a) Qual é o intermediário de reação e qual é o catalisador? (b) Identifique os radicais do mecanismo. (c) Identifique as etapas de iniciação, propagação e terminação. (d) Escreva uma etapa de terminação da cadeia para a reação. (Veja o Quadro 14.3.)

14.100 Os modelos de crescimento populacional são análogos às equações de velocidades de reação química. No modelo desenvolvido por Malthus em 1798, a velocidade de mudança da população da Terra, *N*, é dN/dt = nascimentos − mortes. O número de nascimentos e de mortes é proporcional à população, com constantes de proporcionalidade *b* e *d*. Derive a lei de velocidade integrada para a mudança de população. Quão bem ela representa os dados aproximados da população da Terra com o tempo, abaixo?

Ano	1750	1825	1922	1960	1974	1987	2000
$N/10^9$	0,5	1	2	3	4	5	6

14.101 A meia-vida de uma substância que participa da reação de terceira ordem A ⟶ produtos é inversamente proporcional ao quadrado da concentração inicial de A. Como essa meia-vida pode ser usada para predizer o tempo necessário para que a concentração caia até (a) a metade; (b) um quarto; (c) um dezesseis avos do valor inicial.

14.102 Suponha que um poluente entra no ambiente com uma velocidade constante *R*, e que, uma vez lá, sua concentração caia por meio de uma reação de primeira ordem. Derive uma expressão para (a) a concentração do poluente no equilíbrio em função de *R* e (b) a meia-vida da espécie poluente quando $R = 0$.

14.103 Quais dos seguintes gráficos serão lineares? (a) [A] contra o tempo em uma reação de primeira ordem em A. (b) [A] contra o tempo em uma reação de ordem zero em A. (c) ln[A] contra o tempo em uma reação de segunda ordem em A. (d) 1/[A] contra o tempo em uma reação de segunda ordem em A. (e) *k* contra a temperatura. (f) Velocidade inicial contra [A] em uma reação de primeira ordem em [A]. (g) Meia-vida contra [A] em uma reação de ordem zero em [A]. (h) Meia-vida contra [A] em uma reação de segunda ordem em A.

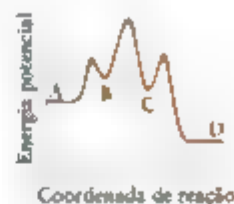
14.104 As aproximações do pré-equilíbrio e do estado estacionário são duas aproximações diferentes para derivar uma lei de velocidade a partir de um mecanismo proposto. (a) Determine, para o mecanismo seguinte, a lei de velocidade, usando a aproximação do estado estacionário. (b) Sob que condições os dois métodos dão a mesma resposta? (c) Como será a lei de velocidade em altas concentrações de Br^-?

$$CH_3OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ \text{ (equilíbrio rápido)}$$
$$CH_3OH_2^+ + Br^- \longrightarrow CH_3Br + H_2O \text{ (lento)}$$

14.105 (a) Qual é a reação total para o mecanismo seguinte?

$$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^- \text{ (equilíbrio rápido)}$$
$$HClO + I^- \longrightarrow HIO + Cl^- \text{ (muito lento)}$$
$$HIO + OH^- \rightleftharpoons IO^- + H_2O \text{ (equilíbrio rápido)}$$

(b) Escreva a lei de velocidade decorrente desse mecanismo. (c) Será que a velocidade da reação dependerá do pH da solução? (d) Como ficaria a lei de velocidade se as reações fossem conduzidas em um solvente orgânico?

14.106 O seguinte perfil de reação esquemático descreve a reação A ⟶ D. (a) A reação total é exotérmica ou endotérmica? (b) Quantos intermediários existem? Identifique-os. (c) Identifique os complexos ativados e os intermediários de reação. (d) Qual é a etapa determinante da velocidade da reação? (e) Qual é a etapa mais rápida? Explique sua resposta.

14.107 A decomposição de A tem a lei de velocidade Velocidade $= k[A]^a$. Mostre que para esta reação a razão $t_{1/2}/t_{3/4}$ em que $t_{1/2}$ é a meia-vida e $t_{3/4}$ é o tempo necessário para que a concentração de A chegue a ¾ da concentração inicial, pode ser escrita em função somente de *a* e pode, portanto, ser usada para uma avaliação preliminar da ordem de reação em A.

14.108 Na preparação de um cachorro de 15 kg para uma cirurgia, 150 mg do anestésico fenobarbitol foram administrados por via intravenosa. A reação de metabolização (decomposição no organismo) do anestésico é de primeira ordem em fenobarbitol e tem meia-vida de 4,5 h. Após 2 horas, o anestésico começa a perder o efeito. O procedimento cirúrgico, porém, exigiu mais tempo do que o programado. Que massa de fenobarbitol deve ser reinjetada para restabelecer o nível original do anestésico no cachorro?

Ligações com a química

14.109 O cianometano, comumente conhecido como acetonitrila, CH_3CN, é um líquido tóxico, volátil, usado como solvente na purificação de esteroides e na extração de ácidos graxos de óleos de peixe. A acetonitrila pode ser sintetizada a partir de metil-isonitrila pela reação $CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$.

(a) Desenhe as estruturas de Lewis da metil-isonitrila e do cianometano; estabeleça um esquema de hibridação para cada átomo de C e determine se as moléculas são polares ou apolares.

(b) Estime o $\Delta H°$ da reação de isomerização usando entalpias médias de ligação da Tabela 7.8. Qual é o isômero mais estável?

(c) A reação de isomerização segue uma cinética de primeira ordem, Velocidade $= k[CH_3NC]$ na presença de argônio. A energia de ativação da reação é 161 kJ·mol⁻¹ e a constante de velocidade é $6{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, em 500. K. Calcule a lei de velocidade em 300. K e o tempo (em segundos) necessário para que a concentração de CH_3NC decresça até 75% do valor inicial em 300. K.

(d) Desenhe um perfil de reação para a reação de isomerização.

(e) Calcule a temperatura na qual a concentração de CH_3NC cairá a 75% do valor inicial em 1,0 h.

(f) Para que serve o excesso de argônio na parte (c)?

(g) Em baixas concentrações de Ar, a velocidade não é mais de primeira ordem em $[CH_3NC]$. Sugira uma explicação.

TÉCNICA PRINCIPAL 5 Computação

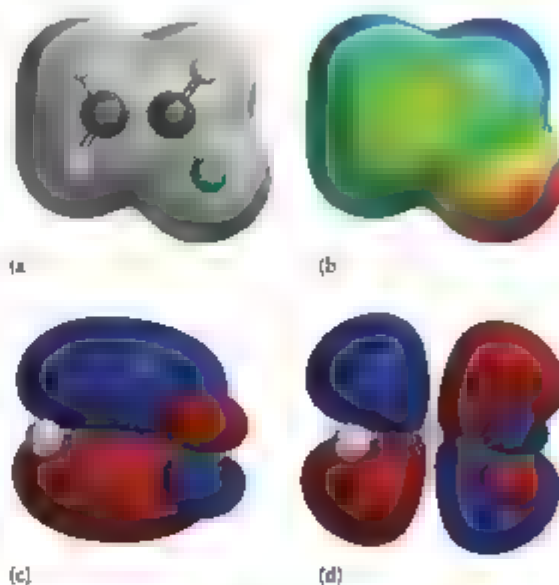
Os computadores tiveram um enorme impacto na prática da química, na qual eles são usados para controlar aparelhagens, registrar e manipular dados, e explorar as estruturas e propriedades de átomos e moléculas. A modelagem computacional é usada em sólidos e em moléculas e é útil na predição do comportamento de um material, por exemplo, para indicar qual é a estrutura cristalina energeticamente mais favorável de um composto, e para predizer mudanças de fase. Nesta seção, vamos nos concentrar no uso de computadores na exploração de estruturas moleculares. Neste contexto, eles são usados para explorar problemas práticos, como a predição da atividade farmacológica de compostos e a melhor compreensão das mudanças que ocorrem durante uma reação química.

Nos *métodos semiempíricos*, integrais complexas são substituídas por parâmetros que levam à melhor descrição de resultados experimentais, como entalpias de formação. Os métodos semiempíricos são aplicados em muitas moléculas, praticamente sem limites de átomos e são muito utilizados. A qualidade dos resultados depende muito do uso de parâmetros experimentais razoáveis que possam manter seus valores em um grande número de estruturas, e, por isso, esse tipo de cálculo tem muito sucesso na química orgânica, em que os elementos e as geometrias das moléculas variam pouco.

Nos métodos mais fundamentais *ab initio*, procura-se calcular as estruturas a partir de primeiros princípios, usando somente os números atômicos dos átomos da estrutura e seu arranjo no espaço. Esse tratamento é intrinsecamente mais confiável do que os procedimentos semiempíricos, mas é muito mais exigente computacionalmente.

Uma alternativa recente, muito usada, aos métodos *ab initio* é a *teoria do funcional de densidade*, em que a energia é expressa em termos de densidade eletrônica, sem o uso da função de onda em si. A vantagem desse procedimento é que ele é menos exigente computacionalmente, exige menos tempo de computação e, em alguns casos – particularmente complexos de metais d – dá resultados mais próximos dos experimentais do que outros procedimentos.

O resultado inicial de um cálculo de estrutura molecular é uma lista dos coeficientes dos orbitais atômicos em cada orbital molecular LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) e a energia dos orbitais. O programa também calcula, em geral, os momentos de dipolo. Várias representações gráficas são usadas para simplificar a interpretação dos coeficientes. Assim, uma representação gráfica típica utiliza formas (esferas para os orbitais *s*, por exemplo) para representar o conjunto de base e escala seus tamanhos para indicar o valor dos coeficientes do LCAO. Sinais diferentes das funções de onda são geralmente representados por diferentes cores. A densidade eletrônica total em um ponto (a soma dos quadrados das funções de onda naquele ponto) é comumente representada por uma superfície de isodensidade, uma superfície de densidade eletrônica total constante.

Um aspecto importante de uma molécula, além de sua forma geométrica e da energia de seus orbitais, é a distribuição de carga pela superfície, porque ela influencia fortemente o modo pelo qual uma molécula (um fármaco em potencial, por exemplo) pode se ligar a outra (ou encaixar no centro ativo de uma enzima, por exemplo). Um procedimento comum começa com o cálculo do potencial elétrico em cada ponto de uma superfície de isodensidade. O potencial líquido é obtido por subtração do potencial devido à densidade eletrônica naquele ponto do potencial devido ao núcleo. O resultado é uma *superfície de potencial eletrostático* (uma superfície "elpot") na qual o potencial líquido positivo aparece com uma cor e o potencial líquido negativo com outra cor, com gradações de cor intermediárias. O programa pode mostrar também uma *superfície acessível ao solvente*, que representa a forma da molécula imaginando-se uma esfera, que representa o solvente, percorrendo a superfície e registrando-se a posição de seu centro.

Representações gráficas típicas do fluoro-eteno, $CH_2=CHF$: (a) superfície de isodensidade mostrando a forma geral da molécula, (b) superfície de potencial eletrostático mostrando a região de carga negativa (em vermelho) próxima do átomo de flúor, (c) orbital molecular ocupado de energia mais alta, mostrando a ligação π entre os dois átomos de carbono e o envolvimento parcial do átomo de flúor, (d) o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, que é a contraparte do orbital π.

Existem agora procedimentos que permitem localizar várias moléculas de solvente em torno de uma molécula de soluto. Essa metodologia inclui o efeito das interações moleculares com o solvente sobre propriedades como a entalpia de formação e a forma adotada por moléculas flexíveis, como uma proteína ou uma região do DNA. Esses estudos são importantes na investigação das estruturas e reações de moléculas biológicas em seu ambiente natural.

Os Elementos: Elementos do Grupo Principal

Quais são as idéias importantes? As estruturas dos átomos determinam suas propriedades e, em conseqüência, o comportamento dos elementos está relacionado a suas posições na Tabela Periódica.

Por que precisamos estudar este assunto? O conhecimento das relações nas famílias dos elementos ajuda a compreender a natureza da matéria e permite projetar novos materiais. Os elementos dos quatro primeiros grupos principais incluem o carbono, o elemento central da vida; o silício e o germânio, usados para criar a inteligência artificial; o cálcio, responsável pela rigidez dos nossos ossos e de dentes; os metais da era espacial, o lítio e berílio; os metais alcalinos; e o hidrogênio, o combustível das estrelas — e, talvez, a futura fonte de energia na Terra. Os elementos dos quatro últimos grupos da Tabela Periódica incluem alguns que são essenciais à vida, como o nitrogênio das proteínas, o oxigênio do ar e o fósforo de nossos ossos. Por isso, o conhecimento de suas propriedades nos ajuda a entender os sistemas vivos.

O que devemos saber para entender o capítulo? As informações deste capítulo estão organizadas segundo os princípios da estrutura dos átomos, especificamente a Tabela Periódica (Capítulo 1). O capítulo, entretanto, utiliza conceitos de todos os capítulos precedentes, porque utiliza esses princípios para explicar as propriedades dos elementos.

Neste e no próximo capítulo vamos estudar as propriedades dos elementos e seus compostos em relação a suas posições na Tabela Periódica. Para preparar essa jornada pela Tabela Periódica, recapitularemos inicialmente as tendências das propriedades, discutidas em capítulos anteriores. Começaremos com o elemento hidrogênio, que é único, e, depois, examinaremos os elementos dos grupos principais, trabalhando da esquerda para a direita na Tabela Periódica. Os mesmos princípios se aplicam aos elementos dos blocos d e f, mas esses elementos têm características particulares, principalmente a grande variedade de estados de oxidação e sua capacidade de atuar como ácidos de Lewis. Por isso, eles são tratados separadamente no Capítulo 16.

Embora nos concentremos nas propriedades periódicas, é necessário também conhecer certos detalhes de alguns elementos específicos, isto é, onde são encontrados na natureza e como são purificados. Em parte, a utilidade e disponibilidade do elemento reflete sua abundância na Terra, em especial na crosta terrestre, que pode ser muito diferente de sua abundância cósmica. A Figura 15.1 resume as abundâncias dos elementos em três grupos: o universo como um todo, a crosta terrestre e o corpo humano.

TENDÊNCIAS PERIÓDICAS

Vimos, no Capítulo 1, que a configuração eletrônica da camada de valência dos membros de cada grupo é análoga, o que lhes dá propriedades semelhantes. Entretanto, o elemento à cabeça do grupo, isto é, o elemento mais leve do grupo, tem, freqüentemente, características que o distinguem de seus congêneres, os demais elementos do grupo. Nesta seção introdutória, reveremos as propriedades atômicas que se correlacionam com a posição dos elementos na Tabela Periódica. Depois, investigaremos as propriedades periódicas das ligações comparando exemplos de dois tipos de compostos – hidretos e óxidos.

15.1 Propriedades atômicas

Todos os elementos de um dos grupos principais têm em comum a configuração de elétrons de valência característica. A configuração eletrônica controla a valência de um elemento, o número de ligações que ele pode formar, e afeta suas propriedades químicas e físicas. Cinco propriedades atômicas são as principais responsáveis pelas propriedades características dos

(a) Cósmico

(b) Crosta terrestre

(c) Humanos

FIGURA 15.1 Esses gráficos mostram as abundâncias relativas dos principais elementos (a) no universo (as "abundâncias cósmicas"); (b) na crosta terrestre, e (c) no corpo humano.

FIGURA 15.2 A tendência geral dos raios atômicos é decrescer da esquerda para a direita ao longo do período e crescer de cima para baixo no grupo. Esse diagrama e os das Figs. 15.3 a 15.5 são representações muito esquemáticas dessas tendências, com a densidade da cor vermelha representando o valor da propriedade. Quanto mais densa a cor, maior o valor.

elementos: o raio atômico, a energia de ionização, a afinidade eletrônica, a eletronegatividade e a polarizabilidade. Todas essas propriedades se relacionam a tendências da carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência e a sua distância do núcleo.

Como vimos na Seção 1.12 e na Fig. 1.45, os elétrons de valência sofrem o efeito da carga nuclear efetiva crescente dos elétrons de valência quando o número atômico aumenta no período, da esquerda para a direita. A atração entre um elétron de valência e o núcleo diminui fortemente quando os elétrons entram em uma nova camada, porque os elétrons de valência pertencem a camadas sucessivas, que estão cada vez mais afastadas do núcleo e circundam caroços cada vez mais ricos em elétrons. Os elétrons de valência dos elementos que estão à direita e acima da Tabela Periódica, perto do flúor, sofrem a maior atração pelos núcleos e os que estão à esquerda e abaixo, perto do césio, sofrem a menor atração pelos núcleos. Como resultado:

- Os raios atômicos em geral decrescem da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo (Fig. 15.2; veja também as Figs. 1.46 e 1.47).

Como a carga do núcleo que afeta os elétrons de valência aumenta no período, os elétrons são mais atraídos pelo núcleo, diminuindo os raios atômicos. De cima para baixo em um grupo, os elétrons de valência se afastam cada vez mais do núcleo, o que aumenta o raio atômico. Os raios iônicos seguem uma tendência periódica semelhante (veja a Fig. 1.48).

- As primeiras energias de ionização crescem normalmente da esquerda para a direita em um período e decrescem de cima para baixo em um grupo (Fig. 15.3; veja também as Figs. 1.50 e 1.51).

O aumento da esquerda para a direita no período deve-se ao aumento da carga nuclear efetiva, que "segura" o elétron mais efetivamente. A diminuição da energia de ionização de cima para baixo em um grupo mostra que é mais fácil remover os elétrons de valência de camadas que estão mais afastadas do núcleo e, portanto, protegidas pelo número maior de elétrons do caroço.

FIGURA 15.3 A tendência geral da energia de ionização é crescer da esquerda para a direita ao longo de um período e decrescer de cima para baixo em um grupo.

- As maiores afinidades eletrônicas são encontradas no alto, à direita, da Tabela Periódica (veja a Fig. 1.54; as tendências são mal definidas e não podem ser descritas com simplicidade).

A afinidade eletrônica de um elemento é uma medida da energia liberada na formação de um ânion. Os gases nobres à parte, os elementos próximos do flúor têm as mais altas afinidades eletrônicas. Logo, podemos esperar que eles existam como ânions nos compostos com os elementos de metais. Vemos, de novo, os efeitos do aumento da carga nuclear efetiva. Os elétrons liberam mais energia quando eles se ligam a átomos em que sofrem uma alta carga nuclear efetiva.

- As eletronegatividades em geral crescem da esquerda para a direita ao longo de um período e decrescem de cima para baixo em um grupo (Fig. 15.4; ver também a Fig. 2.12).

Quanto maior for a carga nuclear efetiva e mais próximos os elétrons do núcleo, mais forte a atração pelos elétrons da ligação. A eletronegatividade de um elemento – uma medida da tendência de um átomo de atrair elétrons para si em um composto – é um guia útil na

predição do tipo de ligação que o elemento provavelmente formará. Quando a diferença de eletronegatividade de dois elementos é alta, seus átomos formam ligações iônicas entre si. Quando a diferença é pequena, as ligações são covalentes.

- A polarizabilidade geralmente decresce da esquerda para a direita num período e cresce de cima para baixo em um grupo (Fig. 15.5).

A polarizabilidade mede a facilidade com que uma nuvem eletrônica pode ser distorcida. Ela é maior nos átomos mais pesados e mais ricos em elétrons de um grupo. Por outro lado, o alto poder polarizante – a capacidade de distorcer a nuvem eletrônica de um átomo ou íon vizinho – é comumente associado a tamanhos pequenos e alta carga positiva. Vimos na Seção 2.13 que um átomo ou íon muito polarizável (como o iodo ou o íon iodeto) em combinação com um átomo ou íon de grande poder polarizante (como o berílio) tem, provavelmente, ligações com forte caráter covalente.

FIGURA 15.4 A tendência geral da eletronegatividade é crescer da esquerda para a direita ao longo de um período e decrescer de cima para baixo em um grupo.

Teste 15.1A Quais dentre os elementos carbono, alumínio e germânio têm átomos com a maior polarizabilidade?

[***Resposta:*** Germânio]

Teste 15.1B Quais dentre os elementos oxigênio, gálio e telúrio têm átomos com a maior afinidade eletrônica?

Os raios atômicos decrescem da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo. As energias de ionização crescem ao longo de um período e decrescem de cima para baixo em um grupo. As afinidades eletrônicas e as eletronegatividades são maiores nos elementos próximos do flúor. As polarizabilidades decrescem da esquerda para a direita ao longo de um período e crescem de cima para baixo em um grupo.

FIGURA 15.5 A tendência geral da polarizabilidade é decrescer da esquerda para a direita ao longo do período e crescer de cima para baixo em um grupo.

15.2 Tendências nas ligações

O número de ligações que um elemento pode formar (sua "valência") e seu tipo estão relacionados à sua posição na Tabela Periódica. Geralmente é possível predizer a valência de um elemento do Período 2 a partir do número de elétrons da camada de valência e a regra do octeto. Por exemplo, o carbono, com quatro elétrons de valência, forma, em geral, quatro ligações. O oxigênio, com seis elétrons de valência e precisando mais dois para completar o octeto, forma duas ligações. Os elementos do Período 3 e períodos superiores podem alcançar estados de oxidação mais altos e ter valências maiores. Esses elementos têm acesso a orbitais d vazios e podem usá-los para expandir suas camadas de valência, além do octeto de elétrons comum, ou, simplesmente, têm átomos suficientemente grandes para se ligar a um número maior de vizinhos. Os elementos na parte de baixo à esquerda do bloco p também têm valência variável: eles podem apresentar o efeito do par inerte e ter um número de oxidação com 2 unidades a menos do que o número de seu grupo sugere (Seção 1.19).

O raio de um átomo ajuda a determinar quantos átomos podem se ligar a ele. Os raios pequenos dos elementos do Período 2, por exemplo, são os grandes responsáveis pelas diferenças entre suas propriedades e as de seus congêneres. Como vimos na Seção 2.10, uma das razões pelas quais os átomos pequenos geralmente têm valências baixas é que poucos átomos podem se acomodar ao seu redor. O nitrogênio, por exemplo, nunca forma penta-halogenetos, mas o fósforo forma. Com poucas exceções, somente os elementos do Período 2 formam ligações múltiplas entre si e com outros elementos do mesmo período, porque somente eles são suficientemente pequenos para que seus orbitais p atinjam recobrimento π suficiente (Fig. 15.6).

FIGURA 15.6 (a) Os orbitais p do Período 3 e dos elementos mais pesados são mantidos separados pelos caroços dos átomos (em cinza) e têm pouca superposição uns com os outros. (b) Em contraste, os átomos dos elementos do Período 2 são pequenos e seus orbitais p podem superpor-se efetivamente uns com os outros e com os elementos dos períodos posteriores.

A tendências periódicas das ligações dos elementos do grupo principal ficam aparentes quando comparamos os compostos binários que eles formam com elementos específicos. Todos os elementos do grupo principal, com exceção dos gases nobres e possivelmente o

Grupo	Grupo 14/IV	Grupo 15/V	Grupo 16/VI	Grupo 17/VII
Elemento:	C	N	O	F
Hidreto:	CH_4	NH_3	H_2O	HF
Valência:	4	3	2	1

FIGURA 15.7 As fórmulas químicas dos hidretos dos elementos do grupo principal mostram as valências típicas de cada grupo.

FIGURA 15.8 Diferentes classes dos compostos binários de hidrogênio e sua distribuição na Tabela Periódica.

índio e o tálio, formam compostos binários com o hidrogênio; assim, a comparação entre esses hidretos permite verificar as tendências periódicas (Seção 15.4). As fórmulas dos hidretos dos elementos do grupo principal relacionam-se diretamente com o número do grupo e mostram as valências típicas dos elementos (Fig. 15.7).

A natureza de um hidreto binário relaciona-se com as características do elemento ligado ao hidrogênio (Fig. 15.8). Os elementos metálicos, muito eletropositivos, formam compostos iônicos com o hidrogênio, nos quais este último está na forma de íon hidreto, H^-. Esses compostos iônicos são chamados de *hidretos salinos* ou hidretos do tipo sal. Eles se compõem de todos os membros do bloco s, com exceção do berílio, e são formados pelo aquecimento do metal em atmosfera de hidrogênio:

$$2\,K(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,KH(s)$$

Os hidretos salinos são brancos, sólidos de alto ponto de fusão, com estruturas cristalinas semelhantes às dos halogenetos correspondentes. Os hidretos dos metais alcalinos, por exemplo, têm a estrutura do sal-gema (Fig. 5.41).

Os *hidretos metálicos* são pretos e pulverulentos. São sólidos condutores elétricos, formados pelo aquecimento em hidrogênio de alguns dos metais do bloco d (Fig. 15.9):

FIGURA 15.9 Em um hidreto de metal, os átomos pequenos de hidrogênio (as esferas pequenas) ocupam buracos – chamados de interstícios – entre os átomos maiores de metal (as esferas grandes).

$$2\,Cu(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,CuH(s)$$

Como os hidretos metálicos liberam hidrogênio (na forma do gás H_2) ao serem aquecidos ou tratados com ácido, eles estão sendo testados para o armazenamento e transporte de hidrogênio. Os hidretos salinos e metálicos têm altas densidades de entalpia (entalpias de combustão por litro), desejáveis em um combustível portátil.

Os não metais formam *hidretos moleculares* covalentes, formados por moléculas discretas. Esses compostos são voláteis e muitos são ácidos de Brønsted. Alguns deles são gases, por exemplo, a amônia, os halogenetos de hidrogênio (HF, HCl, HBr, HI) e os hidrocarbonetos leves, como o metano, o etano, o eteno e o etino. Os compostos líquidos incluem a água e muitos hidrocarbonetos, como o octano e o benzeno.

Grosso modo (isto é, há exceções) a tendência dos hidretos a notar é:

Bloco:	**bloco s**	**bloco d**	**bloco p**
Tipo:	salino	metálico	molecular

O xenônio forma um óxido, porém por uma via indireta.

Todos os elementos do grupo principal, exceto os gases nobres, também reagem com o oxigênio. Como os hidretos, os óxidos resultantes também revelam as tendências periódicas dos elementos. A tendência no tipo de ligação vai dos óxidos iônicos solúveis, à esquerda da Tabela Periódica, aos óxidos insolúveis e de alto ponto de fusão à esquerda, no bloco p, e aos óxidos moleculares de baixo ponto de fusão e, muitas vezes, gasosos, à direita. Os elementos de metais com pequenas energias de ionização formam, comumente, óxidos iônicos. Os elementos com energias de ionização intermediárias, como o berílio, o boro, o alumínio e os metaloides, formam óxidos *anfotéricos* (reagem com ácidos e com bases) que não reagem com a água, mas dissolvem-se em soluções ácidas e em soluções básicas.

Muitos óxidos de ametais são compostos moleculares gasosos, como CO_2, NO e SO_3. A maior parte pode agir como ácidos de Lewis, porque os átomos de oxigênio, eletronegativos, retiram elétrons do átomo central, habilitando-os a agir como aceitadores de um par de elétrons. Muitos óxidos de não metais formam soluções ácidas em água e por isso são chamados **anidridos de ácidos**. Os ácidos comuns de laboratório, HNO_3 e H_2SO_4, por exemplo, derivam-se dos anidridos N_2O_5 e SO_3, respectivamente. Mesmo os óxidos que não reagem com água podem ser considerados *formalmente* anidridos de ácidos. Um **anidrido formal** de um ácido é a molécula obtida pela retirada dos elementos da água (H, H e O) da fórmula molecular do ácido. O monóxido de carbono, por exemplo, é o anidrido formal do ácido fórmico, HCOOH, embora o CO não reaja com água fria para formar o ácido.

A tendência geral dos óxidos a reter é:

Bloco:	**bloco s**	**bloco d**	**bloco p**
Tipo:	iônico	iônico	covalente
Caráter ácido-base	básico	básico a anfotérico	anfotérico a ácido

Teste 15.2A Um elemento ("E") do Período 4 forma um hidreto molecular de fórmula HE. Identifique o elemento.

[*Resposta:* Bromo]

Teste 15.2B Um elemento ("E") do Período 3 forma um óxido anfotérico de fórmula E_2O_3. Identifique o elemento.

A valência e o estado de oxidação estão diretamente relacionados à configuração eletrônica da camada de valência do grupo. Hidretos binários são classificados como salinos, metálicos ou moleculares. Os óxidos dos metais tendem a ser iônicos e a formar soluções básicas em água. Os óxidos dos não metais são moleculares e são os anidridos de ácidos.

HIDROGÊNIO

O hidrogênio é considerado por muitos como o combustível do futuro, logo suas propriedades têm muito interesse para cientistas e engenheiros. Ele ocupa um lugar único na Tabela Periódica. Embora o hidrogênio tenha a mesma configuração eletrônica de valência dos elementos do Grupo 1, ns^1, e forme íons +1, ele tem pouca semelhança com os metais alcalinos. O hidrogênio é um ametal que se assemelha aos halogênios: ele só precisa de um elétron para completar sua configuração de elétrons de valência, pode formar íons −1 e existe como uma molécula diatômica, H_2. Entretanto, as propriedades químicas do hidrogênio são muito diferentes das propriedades dos halogênios. Como ele não pode ser claramente identificado com nenhum grupo de elementos, não vamos associá-lo a grupo algum.

Saiba, porém, que muitas Tabelas Periódicas que você vai encontrar colocam o hidrogênio no Grupo 1 ou (menos comumente) em ambos os Grupos 1 e 17/VII.

15.3 O elemento

O hidrogênio é o elemento mais abundante. Cerca de 89% de todos os átomos do universo são hidrogênio (veja a Fig. 15.1). Esses átomos formaram-se nos primeiros segundos, depois do Big Bang, o evento que marcou o início do universo. Entretanto, existe muito pouco hidrogênio livre na Terra, porque as moléculas de H_2 são muito leves e movem-se com velocidades médias tão altas que tendem a escapar da gravidade do nosso planeta. São necessários átomos mais pesados para ancorar os átomos de hidrogênio ao planeta na forma de compostos. A maior parte do hidrogênio da Terra está na forma de água, nos oceanos ou presa no interior de minerais e argilas. Hidrogênio é também encontrado juntamente com os hidrocarbonetos que formam os combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural. É preciso energia para liberar hidrogênio desses compostos e um dos desafios para desenvolver seu potencial como combustível é produzir o gás usando menos energia do que o que pode ser obtida por sua queima.

Como a água é o único produto da combustão, o hidrogênio queima sem poluir o ar e sem contribuir significativamente para o efeito estufa (Quadro 15.1). O petróleo, o carvão e o gás natural estão se tornando cada vez mais raros, mas existe água suficiente nos oceanos para gerar todo o hidrogênio combustível que poderemos necessitar. O hidrogênio é extraído da água por eletrólise, mas esse processo exige eletricidade que tem de ser gerada. Os químicos estão buscando, atualmente, meios de usar a energia solar para obter a *reação de decomposição da água*, a decomposição fotoquímica da água em seus elementos:

Nos Estados Unidos, muitos veículos já operam na base de baterias a hidrogênio (veja o Quadro 13.1) e postos de abastecimento desse gás foram abertos em muitas cidades, inclusive em Washington, DC.

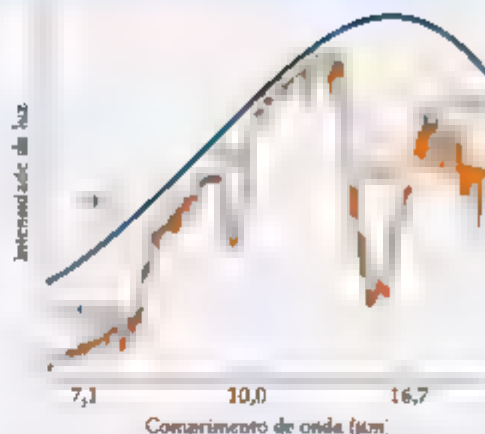
QUADRO 15.0 O que isso tem a ver com ... o meio ambiente?

O efeito estufa

A cada ano, nosso planeta recebe do Sol energia radiante mais do que suficiente para cobrir todas as nossas necessidades. Cerca de 55% da radiação solar é refletida ou é usada em processos naturais. Os restantes 45% são convertidos em movimentos térmicos (calor), a maior parte dos quais escapa como radiação infravermelha entre 4 e 50 μm.

O *efeito estufa* é a retenção dessa radiação infravermelha por certos gases da atmosfera. O resultado é o aquecimento da Terra, como se o planeta inteiro estivesse cercado por uma enorme estufa.* O oxigênio e o nitrogênio que, juntos, formam aproximadamente 99% da atmosfera, não absorvem radiação infravermelha, porém o vapor de água e o CO_2 absorvem. Ainda que esses gases representem apenas cerca de 1% da atmosfera, eles retêm radiação suficiente para aumentar em cerca de 33°C a temperatura da Terra. Sem esse efeito estufa natural, a temperatura média da superfície da Terra seria bem inferior ao ponto de congelamento da água.

Os gases de estufa mais importantes são o vapor de água, o dióxido de carbono, o metano, o óxido de dinitrogênio (óxido nitroso), o ozônio e certos cloro-fluorocarbonetos. A água é o mais importante deles. Ela absorve fortemente próximo de 6,3 μm e em comprimentos de onda superiores a 12 μm, como se pode ver na ilustração. O dióxido de carbono da atmosfera absorve cerca da metade da radiação infravermelha de comprimento de onda 14-16 μm (veja o gráfico, à direita).

Acredita-se que a concentração do vapor de água na atmosfera permanece constante, mas que a concentração de alguns outros gases de estufa está subindo. Do ano 1000 ou de antes disso, até cerca de 1750, a concentração de CO_2 na atmosfera permaneceu razoavelmente constante em cerca de 280 ± 10 partes por milhão por volume (ppmv). Desde então, a concentração de CO_2 aumentou, alcançando 379 ppmv (veja o segundo gráfico). A concentração de metano, CH_4, mais do que dobrou durante este tempo e está agora em seu nível mais elevado em 160.000 anos. Estudos de bolsas de ar presas no gelo da Antártica mostraram que mudanças da concentração do dióxido de carbono e do metano da atmosfera, nos últimos 160.000 anos, se correlacionam bem com mudanças da temperatura da superfície do globo. O aumento

A linha contínua mostra a intensidade da radiação infravermelha em vários comprimentos de onda que seriam perdidas pela Terra na ausência do efeito estufa. A linha descontínua mostra a intensidade da radiação emitida. O comprimento de onda máximo da radiação absorvida por cada gás de estufa está indicado

das concentrações de dióxido de carbono e metano é, portanto, causa de preocupação.

De onde vem o CO_2 adicional? As atividades humanas são as responsáveis. Uma parte é gerada pelo aquecimento e decomposição de $CaCO_3$ na fabricação do cimento (veja a Seção 6.8). Grandes quantidades de CO_2 são também liberadas para a atmosfera devido ao desmatamento, que envolve a queima de grandes áreas de vegetação. Entretanto, a maior parte vem da queima de combustíveis fósseis, que começou a ser praticada em grande escala após 1850 e aumentou cerca de 80% entre 1970 e 2004. O metano adicional vem principalmente da indústria de petróleo e da agricultura.

A temperatura da superfície da Terra está aumentando cerca de 0,2°C por década (veja o gráfico). Se as presentes tendências de crescimento da população e do uso de energia continuarem, lá pela metade do século XXI a concentração de CO_2 na atmosfera atingirá o dobro do valor anterior à Revolução Industrial. Quais seriam as prováveis consequências da duplicação da concentração de CO_2?

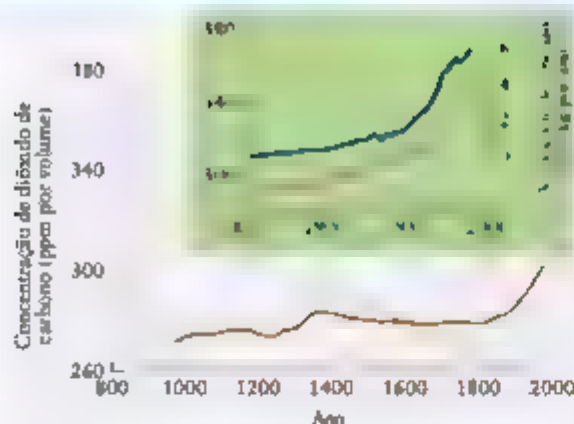
O Painel Intergovernamental da Mudança do Clima (IPCC) estimou, em 2001, que em torno de 2100 a Terra so-

* O mecanismo de aquecimento de uma estufa é diferente. O vidro não só inibe a perda da radiação infravermelha como mantém o ar quente no interior da estufa.

$$\text{Decomposição da água: } 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{luz}} 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G° = +474\text{ kJ}$$

[illegible]
hidrogênio sobre um catalisador de níquel:

$$\text{Reação de reforma: } CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{Ni}} CO(g) + 3\,H_2(g)$$

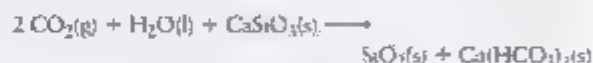
[illegible]

Concentração de dióxido de carbono na atmosfera nos últimos 1000 anos, determinado por medidas em gases retidos no gelo. A linha azul mostra a emissão de CO.

Mudança média da temperatura da superfície da Terra entre 1985 e 2002, em comparação com a temperatura média durante 1961-1990.

frerá um aquecimento de 3°C, com um aumento de cerca de 0,5 m no nível do mar. Um aumento de 3°C parece pequeno, porém a temperatura durante a última idade do gelo foi de apenas 6°C inferior ao que é hoje. Além disso, a *velocidade* do aquecimento será provavelmente mais alta do que em qualquer momento dos últimos 10.000 anos. Mudanças rápidas do clima podem ter efeitos destrutivos em muitos ecossistemas da Terra.

Projeções computadorizadas da concentração de CO_2 atmosférico para os próximos 200 anos predizem um forte aumento de concentração. Somente metade do CO_2 liberado pelos humanos é absorvido pelos sistemas naturais da Terra. A outra metade aumenta a concentração de CO_2 atmosférico cerca de 1,5 ppmv por ano. Duas conclusões podem ser tiradas desses fatos. Primeiramente, mesmo se as emissões de CO_2 fossem reduzidas aos níveis de 1990 e mantidas constantes, a concentração de CO_2 na atmosfera continuaria a crescer cerca de 1,5 ppmv por ano no próximo século. Em segundo lugar, para manter o CO_2 na concentração atual de 360 ppmv, teríamos de reduzir o consumo de combustível fóssil a 50% imediatamente.

Alternativas aos combustíveis fósseis, como o hidrogênio, são exploradas no Quadro 7.2 e na Seção 15.3. O carvão, que é essencialmente carbono, pode ser convertido em combustíveis com uma proporção menor de carbono. Sua conversão em metano, por exemplo, reduziria as emissões de CO_2 por unidade de energia. Também poderíamos colaborar com a natureza, acelerando a absorção de carbono pelos processos naturais do ciclo do carbono. Uma solução proposta é bombear o CO_2 produzido para o fundo do oceano, onde ele se dissolveria para formar ácido carbônico e íons bicarbonato. O dióxido de carbono também pode ser removido dos gases de exaustão das usinas de força passando-os por uma suspensão de silicato de cálcio em água para produzir produtos sólidos inofensivos.

$$2\,CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \longrightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(s)$$

Exercícios relacionados: 15.107, 15.109

Leitura complementar: P. Cox & C. Jones, "Climate Change: Illuminating the modern dance of climate and CO_2," *Science*, vol. 321, 2008, pp. 1642–1644. Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2007 Synthesis Report*, IPCC, 2008. R. A. Kerr, "A worrying trend of less ice, higher seas," *Science*, vol. 311, 2006, pp. 1698-1701. F. W. Zwiers and A. J. Weaver, "The causes of 20th century warming," *Science*, vol. 290, 2000, pp. 2081–2083. The US Environmental Protection Agency, "Climate Change," http://www.epa.gov/climatechange/

$$\text{Reação de deslocamento: } CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Fe/Cu} CO_2(g) + H_2(g)$$

O hidrogênio é preparado no laboratório em pequenas quantidades, pela redução dos íons hidrogênio de um ácido forte, como o ácido clorídrico, por metais com potencial padrão negativo, como o zinco:

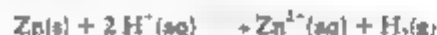
$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

O hidrogênio é um gás insípido, incolor e inodoro (Tabela 15.1). Como as moléculas de H_2 são pequenas e não polares, elas só podem interagir por forças de London muito fracas. Em consequência, o hidrogênio só se condensa a líquido quando resfriado em temperaturas muito baixas (20 K em 1 atm). Uma propriedade muito curiosa do hidrogênio líquido é sua

TABELA 15.1 Propriedades físicas do hidrogênio

Configuração de valência: 1s
Forma normal*: gás incolor e inodoro

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol⁻¹)	Abundância (%)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·L⁻¹)†
1	hidrogênio	H	1,008	99,98	−259 (14 K)	−253 (20 K)	0,089
1	deutério	²H ou D	2,014	0,02	−254 (19 K)	−249 (24 K)	0,18
1	trítio	³H ou T	3,016	radioativo	−252 (21 K)	−248 (25 K)	0,27

*Forma normal significa estado e aparência do elemento em 25°C e 1 atm.
†Em 25°C e 1 atm.

FIGURA 15.10 Os dois cilindros graduados contêm a mesma massa de líquido. O líquido à esquerda contém 10 mL de água e o da direita, hidrogênio líquido, em −253°C, que tem um décimo da densidade da água e consequentemente tem um volume de cerca de 100 mL.

densidade muito baixa (0,070 g·cm⁻³), menos de um décimo da densidade da água (Fig. 15.10). Essa densidade baixa torna o hidrogênio um combustível muito leve. O gás hidrogênio tem a entalpia específica mais alta de todos os combustíveis conhecidos (a maior entalpia de combustão por grama) e por isso o hidrogênio é usado juntamente com o oxigênio líquido como combustível dos motores principais do ônibus espacial.

A cada ano, cerca da metade dos 0,3 Mt (3×10^{8} kg) de hidrogênio usados na indústria é convertida em amônia pelo processo de Haber (Seção 10.12). A partir das reações da amônia, o hidrogênio encontra seu caminho para numerosos compostos de nitrogênio importantes, como a hidrazina e a amida de sódio (veja a Seção 15.16).

O hidrogênio é produzido como subproduto do refino de combustíveis fósseis e pela eletrólise da água. Ele tem baixa densidade e forças intermoleculares fracas.

15.4 Compostos de hidrogênio

O hidrogênio é incomum, porque pode formar um cátion (H^+) e um ânion (H^-). Além disso, sua eletronegatividade intermediária (2,2) permite que ele forme ligações covalentes com todos os não metais e metaloides. Como o hidrogênio forma compostos com tantos elementos (Tabela 15.2; veja também a Seção 15.2), ele estará presente em muitos outros compostos que encontraremos ao estudarmos outros elementos.

O íon hidreto, H^-, é volumoso, com raio de 154 pm (1), intermediário entre os íons fluoreto e cloreto. O raio grande do íon faz ele ser muito polarizável e contribuir para o caráter covalente em suas ligações com cátions. Entretanto, a carga positiva unitária do núcleo do átomo de hidrogênio é insuficiente para controlar os dois elétrons no íon H^- que, por isso, são facilmente perdidos. A pequena energia necessária para que o íon hidreto perca um elétron torna os hidretos iônicos redutores muito poderosos ($E°(H_2/H^-) = -2,25$ V). Esse valor é semelhante ao potencial padrão do par Na^+/Na ($E° = -2,71$ V), e, como o metal sódio, os íons hidreto reduzem a água ao entrar em contato:

$$NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

Como essa reação produz hidrogênio, os hidretos salinos são fontes transportáveis de hidrogênio combustível em potencial.

TABELA 15.2 Propriedades químicas do hidrogênio

Reagente	Reação com o hidrogênio
metais do Grupo 1 (M)	$2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s)$
metais do Grupo 2 (M, não Be ou Mg)	$M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s)$
alguns metais do bloco d (M)	$2\,M(s) + x\,H_2(g) \longrightarrow 2\,MH_x(s)$
oxigênio	$O_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
nitrogênio	$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
halogênio (X_2)	$X_2(g,l,s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g)$

Compostos com uma ligação entre hidrogênio e nitrogênio, oxigênio e flúor — elementos com átomos pequenos e muito eletronegativos – participam das forças intermoleculares, muito fortes, conhecidas como *ligações hidrogênio* (Seção 5.5). Uma ligação hidrogênio tem cerca de 5% da energia de uma ligação covalente entre os mesmos tipos de átomos. Por exemplo, a entalpia da ligação H—O é 463 $kJ·mol^{-1}$, enquanto a entalpia da ligação hidrogênio O···H—O é cerca de 20 $kJ·mol^{-1}$. Podemos visualizar de forma mais simples a ligação hidrogênio como uma interação coulombiana entre a carga parcial positiva de um átomo de hidrogênio e a carga parcial negativa do outro átomo, como em $O^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}H—O$.

Ponto para pensar: O deutério, ^2H, difere de ^1H somente pela massa do núcleo. Pense como essa diferença afeta suas propriedades e as de seus compostos.

Teste 15.3A Que compostos binários comuns de hidrogênio são redutores fortes?

[*Resposta:* Os hidretos salinos (iônicos)]

Teste 15.3B Cite algumas propriedades do hidrogênio que impedem sua classificação como elemento do Grupo 1.

O íon hidreto tem um raio grande e é muito polarizável. Os hidretos são poderosos agentes redutores. O hidrogênio pode formar ligações hidrogênio com os pares de elétrons isolados de elementos muito eletronegativos.

GRUPO 1: METAIS ALCALINOS

Os membros do Grupo 1 são chamados de *metais alcalinos*. As propriedades químicas desses elementos são únicas e muito semelhantes. Não obstante, existem diferenças, e a delicadeza de algumas dessas diferenças é a base da propriedade mais sutil da matéria: a consciência. Nosso pensamento, que se baseia na transmissão de sinais pelos neurônios, é produzido pela ação combinada de íons sódio e potássio e sua migração cuidadosamente regulada a partir das membranas. Dessa forma, até para aprender sobre o sódio e o potássio precisamos usá-los em nosso cérebro.

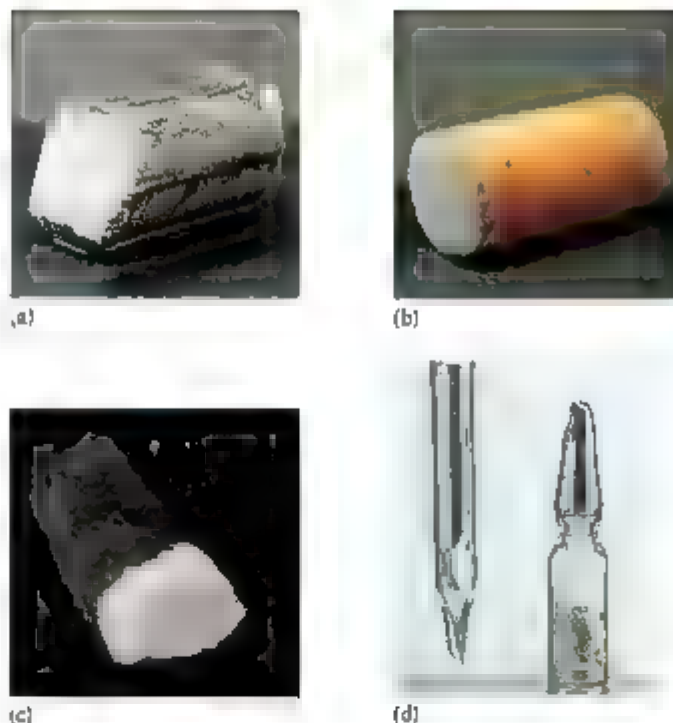
Como na discussão sobre o hidrogênio, examinaremos, nesta seção, as propriedades dos metais alcalinos no contexto da Tabela Periódica e focalizaremos aplicações importantes dos elementos e de alguns compostos selecionados. A configuração dos elétrons de valência dos metais alcalinos é ns^1, em que n é o número do período. Suas propriedades físicas e químicas são dominadas pela facilidade com que o elétron de valência pode ser removido (Tabela 15.3).

TABELA 15.3 Elementos do Grupo 1: metais alcalinos

Configuração de valência: ns^1
Forma normal*: metais leves e cinza-prateados

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g·mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g·cm^{-3}$)
3	lítio	Li	6,94	181	1347	0,53
11	sódio	Na	22,99	98	883	0,97
19	potássio	K	39,10	64	774	0,86
37	rubídio	Rb	85,47	39	688	1,53
55	césio	Cs	132,91	28	678	1,87
87	frâncio	Fr	(223)	27	677	—

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento, em 25°C e 1 atm.

FIGURA 15.11 Metais alcalinos do Grupo 1: (a) lítio; (b) sódio; (c) potássio; (d) rubídio e césio. O frâncio nunca foi isolado em quantidades visíveis. Os primeiros três elementos foram cortados antes da fotografia e você pode ver a corrosão rápida quando expostos ao ar úmido. O rubídio e o césio são ainda mais reativos e devem ser armazenados (e fotografados) em recipientes selados, sem ar.

15.5 Elementos do Grupo 1

Dentre todos os metais, os metais alcalinos são os mais violentamente reativos. Eles são oxidados muito facilmente; logo, não são encontrados no estado livre na natureza e não podem ser extraídos de seus compostos por agentes redutores comuns. Os metais puros são obtidos pela eletrólise dos sais fundidos, como no processo eletrolítico de Downs (Seção 13.13) ou, no caso do potássio, pela exposição de cloreto de potássio fundido ao vapor de sódio:

$$KCl(l) + Na(g) \xrightarrow{750°C} NaCl(s) + K(g)$$

Embora a constante de equilíbrio dessa reação não seja particularmente favorável, a reação ocorre para a direita, porque o potássio é mais volátil do que o sódio: o vapor de potássio é retirado pelo calor e condensado em um coletor resfriado.

Todos os elementos do Grupo 1 são metais leves de cor cinza-prateada (Fig. 15.11). Lítio, sódio e potássio são os únicos metais menos densos do que a água. Como sua camada de valência só tem um elétron, a ligação no metal puro é fraca, levando a pontos de fusão, pontos de ebulição e densidades baixos. Essas propriedades aumentam de cima para baixo no grupo (Fig. 15.12). O césio, que funde em 28°C, é líquido em um dia quente. O lítio é o metal alcalino mais duro, mas mesmo assim é mais macio do que o chumbo. O frâncio é intensamente radioativo e pouco se conhece sobre as propriedades desse elemento muito raro.

O metal lítio tinha poucas aplicações até a II Guerra Mundial, quando as armas termonucleares foram desenvolvidas (veja a Seção 17.11). Essa aplicação teve um efeito sobre a massa molar do lítio. Como só o lítio-6 podia ser usado nessas armas, a proporção de lítio-7 e, em consequência, a massa molar do lítio disponível no comércio aumentou. Uma aplicação crescente ocorre nas baterias recarregáveis de íon lítio. Como o lítio tem o potencial padrão mais negativo de todos os elementos, ele pode produzir um alto potencial quando usado em células galvânicas. Além disso, como tem densidade muito pequena, as baterias de íon lítio são leves.

As energias da primeira ionização dos metais alcalinos são pequenas e, assim, eles existem em seus compostos como cátions de carga unitária, como o Na^+. Em consequência, muitos de seus compostos são iônicos. Como suas energias de ionização são muito baixas, os potenciais padrão dos metais alcalinos são negativos. Entretanto, $E°$ não varia de forma uniforme como o potencial de ionização, porque a energia de rede do sólido e a energia de hidratação dos íons têm papel importante na determinação de $E°$. Efeitos de entropia também contribuem.

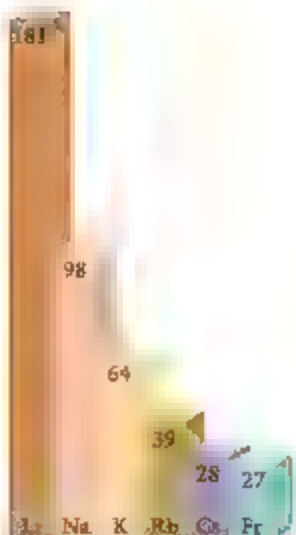



FIGURA 15.12 Os pontos de fusão dos metais alcalinos decrescem de cima para baixo no grupo. Os valores numéricos mostrados aqui são graus Celsius.

(a)

(b)

(c)

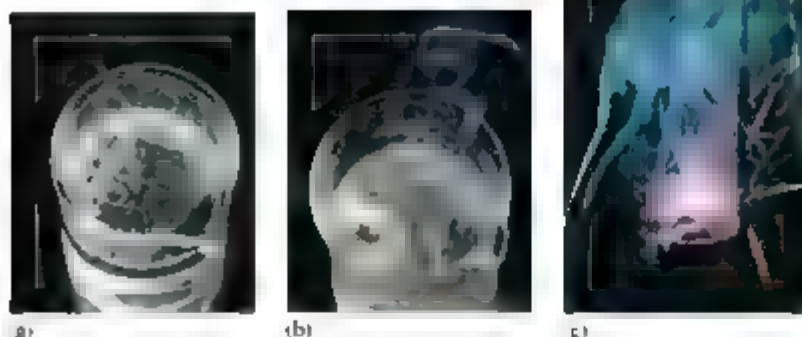



FIGURA 15.13 Os metais alcalinos reagem com água para produzir o gás hidrogênio e uma solução de hidróxido do metal alcalino. (a) O lítio reage lentamente. (b) O sódio reage tão vigorosamente que o calor liberado funde o metal que ainda não reagiu e inflama o hidrogênio formado. (c) O potássio reage ainda mais vigorosamente.

FIGURA 15.14 O azul observado neste balão com amônia líquida forma-se quando pequenos pedaços de sódio se dissolvem.

Como os potenciais padrão são tão fortemente negativos, os metais alcalinos são agentes redutores fortes que reagem com água.

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

O vigor dessa reação cresce uniformemente de cima para baixo no grupo (Fig. 15.13). A reação da água com o potássio é suficientemente forte para inflamar o hidrogênio e é perigosamente explosiva no caso do rubídio e do césio. O rubídio e o césio são mais densos do que a água, logo, eles afundam e reagem abaixo da superfície. O gás hidrogênio que se forma rapidamente forma uma onda de choque que pode quebrar o bécher. O lítio é o menos ativo dos metais do Grupo 1 na reação com a água, principalmente devido à maior energia de ligação de seus átomos, mas o lítio fundido é um dos metais mais ativos conhecidos.

Os metais alcalinos também perdem os elétrons de valência quando dissolvidos em amônia líquida, mas o resultado é diferente. Os elétrons ocupam cavidades formadas por grupos de moléculas de NH_3 e dão *soluções metal-amônia*, cor de tinta azul (Fig. 15.14). Essas soluções de elétrons solvatados (e cátions do metal) são muitas vezes usadas para reduzir compostos orgânicos. Quando a concentração do metal aumenta, a cor azul dá lugar ao bronze metálico e as soluções começam a conduzir eletricidade como os metais líquidos.

Todos os metais alcalinos reagem diretamente com quase todos os ametais, exceto os gases nobres. Entretanto, somente o lítio reage com o nitrogênio, que se reduz ao íon nitreto (N^{3-}):

$$6\,Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\,Li_3N(s)$$

O principal produto da reação dos metais alcalinos com o oxigênio varia sistematicamente de cima para baixo no grupo (Fig. 15.15). O lítio forma principalmente o óxido, Li_2O. O sódio forma predominantemente um peróxido amarelo pálido, Na_2O_2, que contém o íon peróxido, O_2^{2-}. O potássio forma principalmente o superóxido, KO_2, que contém o íon superóxido, O_2^-.

FIGURA 15.15 Embora os metais alcalinos formem uma mistura de produtos ao reagir com o oxigênio, o lítio dá principalmente o óxido (à esquerda); o sódio, o peróxido amarelo muito pálido (no centro); e o potássio, o superóxido amarelo (à direita).

Teste 15.4A Escreva a reação química entre o lítio e o oxigênio.

[*Resposta*: $4\,Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,Li_2O(s)$]

Teste 15.4B Escreva a reação química entre o potássio e o oxigênio.

Os metais alcalinos são normalmente encontrados como cátions de carga unitária. Eles reagem com água com vigor crescente de cima para baixo no grupo.

15.6 Compostos de lítio, sódio e potássio

O lítio é típico de um elemento que é cabeça de seu grupo, no sentido de que ele é significativamente diferente de seus congêneres. As diferenças vêm, em parte, do pequeno tamanho do cátion Li^+, que lhe dá um forte poder polarizante e, consequentemente, tendência a formar ligações com alto caráter covalente. Outra consequência do pequeno tamanho do íon Li^+ é a forte interação íon-dipolo, que faz com que muitos sais de lítio sejam hidratados em água. O lítio tem relação diagonal com o magnésio e é encontrado em minerais de magnésio, nos quais substitui o íon magnésio.

Os compostos de lítio são usados em cerâmicas, em lubrificantes e na medicina. Pequenas doses diárias de carbonato de lítio são um tratamento eficaz da desordem bipolar (maníaco-depressiva), mas os cientistas continuam sem entender completamente o porquê. Os sabões de lítio – os sais de lítio de ácidos carboxílicos de cadeia longa – são usados como espessantes em graxas lubrificantes para aplicações em altas temperaturas, porque eles têm pontos de fusão mais altos do que os sabões mais convencionais de sódio e potássio.

Dois fatores que tornam importantes os compostos de sódio são seu baixo preço e alta solubilidade em água. O cloreto de sódio é facilmente minerado como halita (sal-gema), um depósito de cloreto de sódio resultante da evaporação de antigos oceanos e pode ser, também, obtido a partir da evaporação da salmoura (água salgada) retirada dos oceanos e lagos salgados atuais (Fig. 15.16). O cloreto de sódio é usado em grande quantidade na produção eletrolítica do cloro e do hidróxido de sódio a partir da salmoura.

O hidróxido de sódio, NaOH, é um sólido branco, gorduroso, mole e corrosivo, vendido comercialmente na forma de soda cáustica. É um insumo químico importante, porque é uma matéria-prima barata para a produção de outros sais de sódio. A quantidade de eletricidade usada na eletrólise da salmoura na produção de NaOH no processo cloro-álcali (Seção 12.13) só é inferior à usada na extração do alumínio de seus minerais. O processo produz cloro e hidrogênio, além do hidróxido de sódio (Fig. 15.1). A equação iônica simplificada da reação é

$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{eletrólise}} Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

O hidrogenocarbonato de sódio, $NaHCO_3$ (bicarbonato de sódio), é comumente chamado de *bicarbonato de soda* ou *soda de padeiro*. O crescimento da massa crua de pães produzido pela ação do bicarbonato de sódio depende da reação entre um ácido fraco, HA, e os íons hidrogenocarbonato:

$$HCO_3^-(aq) + HA(aq) \rightarrow A^-(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

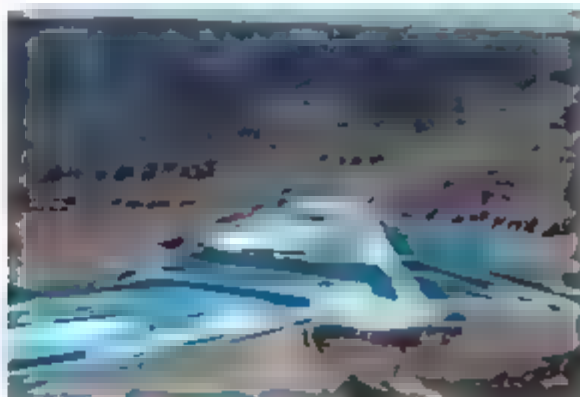



FIGURA 15.16 Tanque de evaporação. A cor azul deve-se ao corante adicionado à salmoura para aumentar a absorção de calor e a velocidade de evaporação.

O desprendimento do gás faz crescer a massa crua. Os ácidos fracos são fornecidos pela receita, geralmente sob a forma de ácido láctico do soro do leite ou da manteiga, de ácido cítrico do suco de limão ou de ácido acético do vinagre. O *fermento em pó* contém um ácido fraco sólido, além do hidrogenocarbonato, e o dióxido de carbono é liberado pela adição de água.

O carbonato de sódio deca-hidratado, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, já foi muito usado como *soda de limpeza*. Ele ainda é, às vezes, adicionado à água para precipitar os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} como carbonato

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

e para fornecer um meio alcalino que ajuda a remover graxa de tecidos. O carbonato de sódio anidro, ou *cinza de soda*, é usado em grandes quantidades na indústria do vidro como fonte de óxido de sódio, no qual ele se decompõe quando aquecido (Seção 6.10).

Ponto para pensar: Por que o carbonato de cálcio é muito menos solúvel do que o carbonato de sódio?

FIGURA 15.17 Uma célula de diafragma para a produção eletrolítica de hidróxido de sódio a partir de salmoura (solução de cloreto de sódio em água). O diafragma (cor dourada) impede que o cloro produzido nos anodos de titânio se misture com o hidrogênio e o hidróxido de sódio formados no catodo de aço. O líquido (licor da célula) é retirado e a água evapora parcialmente. O cloreto de sódio não convertido cristaliza, deixando o hidróxido de sódio no licor da célula.

Os compostos de potássio são muito semelhantes aos compostos de sódio. As principais fontes minerais de potássio são a *carnalita*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, e a *silvita*, KCl, que é adicionada diretamente a alguns fertilizantes como fonte de potássio essencial. Os compostos de potássio são geralmente mais caros do que os compostos de sódio correspondentes, mas em muitas aplicações suas vantagens superam o preço. O nitrato de potássio, KNO_3, libera oxigênio quando aquecido, na reação

$$2\,KNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,KNO_2(s) + O_2(g)$$

e é usado para facilitar a ignição dos fósforos. Ele é menos higroscópico (absorvente de água) do que o composto de sódio correspondente, porque o cátion K^+ é maior e menos fortemente hidratado pelas moléculas de H_2O.

Teste 15.5A Use a Tabela 13.1 para determinar a diferença de potencial mínima que deve ser aplicada em condições padrão para efetuar o processo cloro-álcali.

[*Resposta:* 2,19 V]

Teste 15.5B Como o KO_2, o superóxido de césio, CsO_2, pode ser usado para remover o CO_2 exalado e gerar oxigênio a partir da água. Explique por que o uso de KO_2 é preferido nas espaçonaves.

O lítio lembra o magnésio e seus compostos têm caráter covalente. Os compostos de sódio são solúveis em água, e são abundantes e baratos. Os compostos de potássio são geralmente menos higroscópicos do que os compostos de sódio.

GRUPO 2: METAIS ALCALINO-TERROSOS

O cálcio, o estrôncio e o bário são chamados de *metais alcalino-terrosos*, porque suas "terras" – o nome antigo dos óxidos – são básicas (alcalinas). O nome metais alcalino-terrosos é frequentemente estendido aos demais membros do Grupo 2 (Tabela 15.4).

TABELA 15.4 Elementos do Grupo 2

Configuração de valência: ns^2
Forma normal*: metais moles e cinza-prateados

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm⁻³)
4	berílio	Be	9,01	1285	2470	1,85
12	magnésio	Mg	24,31	650	1100	1,74
20	cálcio	Ca	40,08	840	1490	1,53
38	estrôncio	Sr	87,62	770	1380	2,58
56	bário	Ba	137,33	710	1640	3,59
88	rádio	Ra	(226)	700	1500	5,00

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento, em 25°C e 1 atm.

FIGURA 15.18 Primeira (linha da frente) e segunda (linha de trás) energias de ionização (em quilojoules por mol) dos elementos do Grupo 2. Embora a segunda energia de ionização seja maior do que a primeira, ela não é muito grande e os dois elétrons de valência são perdidos por cada átomo em todos os compostos desses elementos.

O magnésio é de importância única para a humanidade, pois é a porta de entrada da vida: ele existe nas moléculas de clorofila e, portanto, permite a realização da fotossíntese. O cálcio é o elemento da rigidez e da construção: é o cátion dos ossos do nosso esqueleto, das conchas dos moluscos, e do concreto, da argamassa e da pedra calcária de nossas construções (veja as Seções 6.6 e 6.8).

15.7 Elementos do Grupo 2

A configuração dos elétrons de valência dos átomos dos elementos do Grupo 2 é ns^2. A segunda energia de ionização é baixa o suficiente para ser recuperada da entalpia de rede (Fig. 15.18). Por isso, os elementos do Grupo 2 ocorrem com número de oxidação +2, na forma do cátion M^{2+}, em todos os compostos. Excetuando-se a tendência para o caráter de ametal do berílio, todos os elementos têm as características químicas de metais, como a formação de óxidos básicos e hidróxidos.

Todos os elementos do Grupo 2 são muito reativos e não são encontrados livres na natureza (Fig. 15.19). Eles são, geralmente, encontrados como cátions de carga dupla em compostos. O elemento berílio ocorre principalmente como berilo, $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, algumas vezes em cristais tão grandes que pesam algumas toneladas. A pedra preciosa *esmeralda* é uma forma de berilo. A cor verde característica é devida a íons Cr^{3+} presentes como impureza (Fig. 15.20). O magnésio ocorre na água do mar e no mineral dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. O cálcio também ocorre como $CaCO_3$ em depósitos comprimidos das conchas de organismos marinhos antigos e exoesqueletos de organismos unicelulares marinhos. Esses depósitos incluem a *pedra calcária*, a *calcita* e o giz (uma variedade mais mole de carbonato de cálcio).

O berílio é obtido pela redução eletrolítica do cloreto de berílio fundido. A baixa densidade do elemento torna-o útil na construção de mísseis e satélites. O berílio é também usado em janelas para tubos de raios X. Como os átomos de Be têm poucos elétrons, as placas finas desse metal são transparentes aos raios X e permitem a passagem da radiação. O berílio é adicionado, em pequenas quantidades, ao cobre. O pequeno volume dos átomos Be mantém os átomos Cu juntos em uma liga intersticial que é mais rígida do que o cobre puro, mas ainda conduz bem a eletricidade. Essas ligas duras e condutoras de eletricidade são moldadas em ferramentas não produtoras de faíscas, para uso em refinarias de petróleo e elevadores de pólvora, onde existe o risco de explosão. As ligas de berílio-cobre são também usadas na indústria eletrônica, em pequenas peças não magnéticas e contatos que resistem às deformações e à corrosão.

O metal magnésio é produzido pela redução química ou eletrolítica de seus compostos. Na redução química, o óxido de magnésio é primeiramente obtido pela decomposição da dolomita. Em seguida, o ferrossilício, uma liga de ferro e silício, é usado para reduzir o óxido de magnésio, na temperatura de 1.200°C. Nessa temperatura, o magnésio produzido é imediatamente vaporizado e retirado. O método eletrolítico usa a água do mar como matéria-prima. O primeiro estágio é a precipitação do hidróxido de magnésio com cal ex-

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

FIGURA 15.19 Elementos do Grupo 2: (a) berílio, (b) magnésio, [illegible] (d) estrôncio e (e) bário. Os quatro primeiros elementos [illegible] em 1828 por Friedrich Wöhler), e o rádio (que não aparece aqui), em 1898 (por Pierre e Marie Curie).

tinta ($Ca(OH)_2$, veja a Seção 15.8), o precipitado é filtrado e tratado com ácido clorídrico para produzir o cloreto de magnésio. O sal seco é fundido e sofre eletrólise.

O magnésio é um metal de cor prata esbranquiçada, que é protegido da oxidação causada pelo ar por um filme de óxido branco, que lhe dá uma cor acinzentada. Sua densidade é cerca de dois terços a do alumínio e o metal puro é muito mole. Entretanto, suas ligas têm grande resistência e são aplicadas onde leveza e resistência são necessárias – em aviões, por exemplo. O uso das ligas de magnésio em automóveis cresceu por um fator de 5 entre 1989 e 1995, quando os fabricantes decidiram reduzir o peso dos veículos. Contudo, não espere vir a dirigir um carro de magnésio tão cedo: o magnésio é mais caro do que o aço e mais difícil de ser trabalhado. Ele funde em temperaturas baixas e é deformado pelo calor produzido ao ser usinado. A água não pode ser usada para resfriar as ferramentas, porque o magnésio reage com a água quente para produzir hidrogênio.

O magnésio queima vigorosamente no ar, com uma chama branca brilhante, em parte porque ele reage com o nitrogênio e o dióxido de carbono do ar, bem como com o oxigênio. Como a reação é acelerada quando o magnésio inflamado é borrifado com água ou exposto ao dióxido de carbono, nem os extintores de água, nem os de CO_2 podem ser usados no fogo de magnésio. Eles somente aumentariam as chamas!

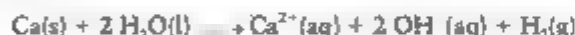
FIGURA 15.20 Uma esmeralda é um cristal de berilo com alguns íons Cr^{3+}, que são responsáveis pela cor.

Os verdadeiros metais alcalino-terrosos – o cálcio, o estrôncio e o bário – são obtidos por eletrólise ou por redução com alumínio, em uma variante do processo termita (veja Fig. 7.8):

$$3\,BaO(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,Ba(s)$$

Como no Grupo 1, as reações dos metais do Grupo 2 com oxigênio e água tornam-se mais vigorosas de cima para baixo no grupo. O berílio, o magnésio, o cálcio e o estrôncio são parcialmente apassivados no ar por um filme superficial de óxido. O bário, entretanto, não forma o óxido protetor e pode se inflamar em ar úmido.

Todos os elementos do Grupo 2, com exceção do berílio, reagem com a água. Por exemplo,

$$Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

O berílio não reage com a água, nem mesmo quando muito quente. O filme de óxido protetor resiste mesmo em temperaturas elevadas. O magnésio reage com água quente (veja a Fig. 14.22) e o cálcio reage com água fria (Fig. 15.21). Os metais reduzem os íons hidrogênio ao gás hidrogênio, mas nem o berílio nem o magnésio dissolvem-se em ácido nítrico, porque eles são apassivados pelo filme de óxido.

Os metais alcalino-terrosos podem ser identificados na chama de compostos pelas cores que produzem. O cálcio queima com cor laranja avermelhada, o estrôncio com cor carmim e o bário com cor verde amarelada. Os fogos de artifício são frequentemente feitos com seus sais (normalmente os nitratos e cloratos, porque esses ânions fornecem mais oxigênio) juntamente com magnésio em pó.

FIGURA 15.21 O cálcio reage suavemente com água fria para produzir hidrogênio e hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$.

Teste 15.6A Escreva a equação química da reação que ocorreria se você tentasse apagar um fogo de magnésio com água.

[*Resposta:* $Mg(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$]

Teste 15.6B Escreva a equação química da reação do bário com oxigênio.

O berílio tem um ligeiro caráter de não metal, mas os outros elementos do Grupo 2 são metais típicos. O vigor da reação com a água e o oxigênio cresce de cima para baixo no grupo.

15.8 Compostos de berílio, magnésio e cálcio

O berílio, o cabeça do Grupo 2, lembra seu vizinho diagonal, o alumínio, em suas propriedades químicas. É o de menor caráter de metal no grupo e muitos de seus compostos têm propriedades comumente atribuídas às ligações covalentes. O berílio é anfotérico e reage com ácidos e com bases. Como o alumínio, o berílio reage com água na presença de hidróxido de sódio.

O composto mais comum de cálcio é o carbonato de cálcio, $CaCO_3$, que ocorre naturalmente em várias formas, como o giz e o calcário. Esses minerais, descritos na Seção 6.6, são restos comprimidos de conchas e esqueletos da vida marinha.

O carbonato de cálcio decompõe-se em óxido de cálcio, CaO, ou *cal viva*, quando aquecido:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

O óxido de cálcio é chamado de cal viva porque reage exotérmica e rapidamente com a água:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

O produto, hidróxido de cálcio, é comumente conhecido como *cal apagada*, porque, como hidróxido de cálcio, a sede da cal pela água foi satisfeita (apagada). A cal apagada é a forma na qual a cal é normalmente vendida, porque a cal viva pode incendiar a madeira e o papel úmidos. Os barcos de madeira que eram usados para transportar a cal viva muitas vezes pegavam fogo com o calor da reação, quando a água invadia os seus compartimentos. Uma solução de hidróxido de cálcio em água, que é muito pouco solúvel em água, é chamada de água de cal. Ela é usada para testar a presença de dióxido de carbono, com o qual reage para formar uma suspensão de carbonato de cálcio, ainda menos solúvel:

$$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

A cal viva é produzida em enormes quantidades em todo o mundo. Cerca de 40% é usada na metalurgia. Na produção do ferro (Seção 16.3), ela é usada como uma base de Lewis. O íon O^{2-} reage com a sílica, SiO_2, e impurezas do mineral para formar a escória líquida:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$$

Cerca de 50 kg de cal são necessários para produzir 1 tonelada (10^3 kg) de ferro.

A cal apagada é usada como uma base barata na indústria e, também, para ajustar o pH dos solos na agricultura. Talvez surpreendentemente, ela é usada também para *remover* íons Ca^{2+} da água dura que contém $Ca(HCO_3)_2$. Aqui, seu papel é converter HCO_3^- em CO_3^{2-} pelo fornecimento de íons OH^-:

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

O aumento da concentração de íons CO_3^{2-} promove a precipitação dos íons Ca^{2+} pela reação

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

Essa reação remove os íons cálcio, Ca^{2+}, que estavam inicialmente presentes e os que foram adicionados como cal. No processo, a concentração dos íons Ca^{2+} reduz-se.

Ponto para pensar: Por que o hidrogenocarbonato de cálcio (bicarbonato) é mais solúvel do que o carbonato de cálcio?

Os dentes são mais densos do que os ossos e são protegidos por uma cobertura dura de esmalte. O esmalte dos dentes é a *hidroxiapatita*, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Os dentes começam a se estragar quando os ácidos atacam o esmalte:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\ H_3O^+(aq) \longrightarrow 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ HPO_4^{2-}(aq) + 5\ H_2O(l)$$

Os agentes principais do decaimento dos dentes são os ácidos carboxílicos produzidos quando as bactérias agem sobre os restos de comida. Uma cobertura mais resistente é formada quando os íons OH^- da apatita são substituídos por íons F^-. O mineral resultante é chamado de *fluoroapatita*:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + F^-(aq) \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3F(s) + OH^-(aq)$$

A adição de íons fluoreto na água potável (na forma de NaF) está agora disseminada, e o resultado foi um decréscimo expressivo das cáries. As pastas de dentes fluoradas, que contêm fluoreto de estanho(II) ou monofluorofosfato de sódio (MFP, Na_2FPO_3), são também recomendadas para fortalecer o esmalte dos dentes.

Teste 15.7A Explique por que os compostos de berílio têm características covalentes.

[***Resposta:*** O pequeno volume e a grande carga do íon berílio fazem com que ele seja muito polarizante.]

Teste 15.7B A reação entre CaO e SiO_2 é uma reação redox ou uma reação ácido-base de Lewis? Se for redox, identifique o agente oxidante e o agente redutor. Se for uma reação ácido-base de Lewis, identifique o ácido e a base.

Os compostos de berílio têm pronunciado caráter covalente e suas unidades estruturais são normalmente tetraédricas. O pequeno volume do cátion magnésio resulta em óxidos termicamente estáveis, com pouca solubilidade em água. Os compostos de cálcio são materiais estruturais comuns, porque o íon cálcio, Ca^{2+}, é pequeno e tem carga elevada, o que leva a estruturas rígidas.

GRUPO 13/III: FAMÍLIA DO BORO

Passemos agora ao bloco p da Tabela Periódica, onde encontraremos o complexo, mas fascinante, mundo dos não metais. Aqui, perto do centro da Tabela Periódica, encontramos propriedades estranhas, porque os elementos não são tão eletropositivos para perder elétrons com facilidade, nem são tão eletronegativos para ganhá-los facilmente.

O Grupo 13/III é o primeiro grupo do bloco p. Seus membros têm configuração eletrônica ns^2np^1 (Tabela 15.5). Logo, espera-se que seu número de oxidação máximo seja +3. Os números de oxidação de B e Al são +3 na maior parte de seus compostos. Entretanto, os elementos mais pesados do grupo são mais propensos a reter os elétrons s (efeito do par inerte, Seção 1.19). Logo, o número de oxidação +1 passa a ser cada vez mais importante de cima para baixo no grupo. Os compostos de tálio(I) são tão comuns como os compostos de tálio(III). Vamos nos concentrar nos dois membros mais importantes do grupo, o boro e o alumínio.

15.9 Elementos do Grupo 13/III

O boro forma, talvez, as mais extraordinárias estruturas de todos os elementos. Ele tem energia de ionização relativamente alta e é um metaloide que forma ligações covalentes, como o seu vizinho diagonal, o silício. Entretanto, como só tem três elétrons na camada de valência e um raio atômico pequeno, ele forma compostos com octetos incompletos (Seção 2.11) ou deficientes de elétrons (Seção 3.8). Essas propriedades incomuns de ligação levam a algumas propriedades notáveis, que o tornaram um elemento essencial na tecnologia moderna, em particular na nanotecnologia.

O boro é minerado como *bórax* e *quernita*, $Na_2B_4O_7\cdot xH_2O$, com $x = 10$ e 4, respectivamente. Grandes depósitos de antigas fontes de água quente são encontrados em regiões vulcânicas, como o Deserto de Mojave, na Califórnia, Estados Unidos. No processo de extração, o minério é convertido por ácidos em óxido de boro e, então, reduzido com magnésio até uma forma de boro impura, marrom e amorfa:

$$B_2O_3(s) + 3\,Mg(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$$

Um produto mais puro é obtido pela redução de um composto volátil de boro, como o BCl_3 ou BBr_3, com hidrogênio sobre um filamento aquecido (o filamento é de tântalo, que tem um ponto de fusão muito alto):

TABELA 15.5 Elementos do Grupo 13/III

Configuração de valência: ns^2np^1

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm⁻³)	Forma normal*
5	boro	B	10,81	2300	3931	2,47	metaloide pulverulento marrom
13	alumínio	Al	26,98	660	2467	2,70	metal prata esbranquiçado
31	gálio	Ga	69,72	30	2403	5,91	metal prateado
49	índio	In	114,82	156	2080	7,29	metal prata esbranquiçado
81	tálio	Tl	204,38	304	1457	11,87	metal mole

* *Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento em 25°C e 1 atm.

leveza e a boa condutividade elétrica levaram a seu uso em linhas de alta tensão, e seu potencial de eletrodo negativo ao uso em células a combustível. É possível que algum dia, talvez, seu automóvel não só seja feito de alumínio, mas também seja movido a combustível de alumínio.

O boro, o cabeça do Grupo 13/III, é mais adequadamente considerado um ametal na maior parte de suas propriedades químicas. Ele forma óxidos ácidos e uma interessante e ampla variedade de hidretos moleculares binários. O caráter de metal cresce de cima para baixo no grupo e até mesmo o vizinho imediato do boro, o alumínio, é um metal. No entanto, o alumínio está suficientemente à direita da Tabela Periódica para apresentar um certo caráter de ametal. O alumínio é anfotérico e reage com ácidos não oxidantes (como o ácido clorídrico) para formar íons alumínio:

Um ácido oxidante é um oxiácido no qual o ânion é um agente oxidante. HNO_3 e $HClO_4$ são exemplos.

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$$

e com soluções quentes de base em água para formar íons aluminato:

$$2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq) + 3\,H_2(g)$$

O gálio, que é um subproduto do processo Bayer, tem usos importantes na indústria eletrônica. É um agente comum de dopagem de semicondutores e alguns de seus compostos, como o GaAs, são usados em diodos emissores para converter eletricidade em luz. O tálio, na parte de baixo do Grupo 13/III, é um metal venenoso e perigoso que tem sido usado em venenos de ratos. A preocupação quanto à sua acumulação no ambiente, porém, levou a pesquisas em pesticidas alternativos.

O boro é um metaloide duro, com propriedades de ametal pronunciadas. O alumínio é um elemento de caráter metálico, reativo, leve, resistente, anfotérico, com uma superfície que se apassiva quando exposta ao ar.

15.10 Óxidos e halogenetos do Grupo 13/III

O boro, um metaloide com propriedades acentuadamente de não metal, forma óxidos ácidos. O alumínio, seu vizinho de caráter metálico, forma óxidos anfotéricos (como seu vizinho diagonal do Grupo 2, o berílio). Seus óxidos são importantes, porque são a fonte desses elementos e o ponto de partida para a fabricação de outros compostos.

O ácido bórico, $B(OH)_3$, é um sólido branco que funde em 171°C. É tóxico para bactérias e muitos insetos, bem como para os seres humanos, e é usado há muito tempo como pesticida e antisséptico suave. Como o átomo de boro em $B(OH)_3$ tem o octeto incompleto, ele pode agir como um ácido de Lewis e formar uma ligação ao aceitar um par isolado de elétrons de uma molécula de H_2O que age como base de Lewis:

$$(OH)_3B + :OH_2 \longrightarrow (OH)_3B{-}OH_2$$

O composto formado é o ácido monoprótico fraco chamado de ácido bórico:

$$B(OH)_3OH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq) \qquad pK_a = 9{,}14$$

O principal uso do ácido bórico é como ponto de partida para a síntese do anidrido, o óxido de boro, B_2O_3. Como ele funde (em 450°C) em um líquido que dissolve muitos óxidos de metais, o óxido de boro (frequentemente na forma do ácido) é usado como um *fundente*, um líquido que limpa os metais que estão sendo unidos ou soldados. O óxido de boro é também usado na fabricação de fibra de vidro e vidros de borossilicato, um vidro que sofre expansão térmica muito baixa, como o Pyrex (veja a Seção 6.10).

O óxido de alumínio, Al_2O_3, é muito conhecido como *alumina*. Ele existe em uma grande variedade de estruturas cristalinas, muitas das quais são importantes materiais cerâmicos (veja a Seção 6.11). Algumas formas impuras de alumina são belas, raras e de alto preço (Fig. 15.25). Uma forma menos densa e mais reativa desse óxido é a γ-alumina. Essa forma absorve água e é usada como fase estacionária em cromatografia.

A γ-alumina é produzida pelo aquecimento do hidróxido de alumínio. É moderadamente reativa e é anfotérica, dissolvendo-se facilmente em bases para produzir o íon aluminato e em ácidos para produzir o íon Al^{3+} hidratado:

$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq)$$

$$Al_2O_3(s) + 6\,H_3O^+(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$$

(a)

(b)

(c)

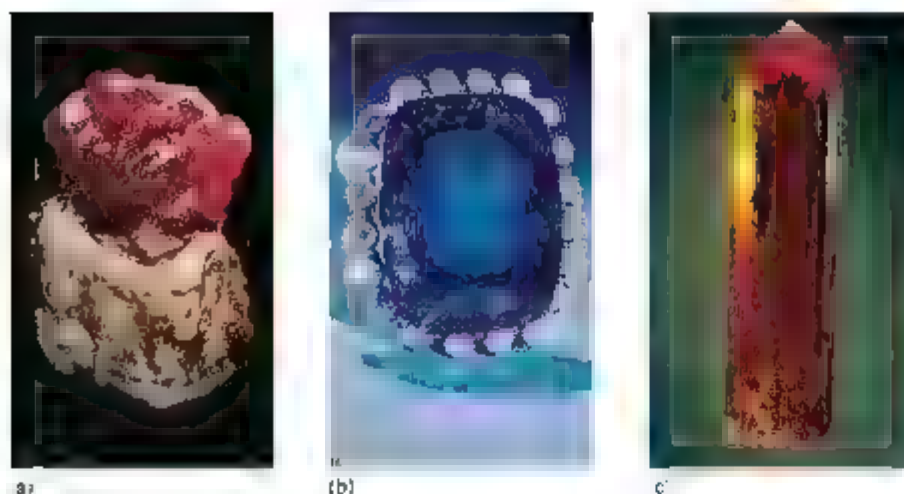



FIGURA 15.25 Algumas das formas impuras da α-alumina, muito apreciadas como pedras preciosas. (a) O rubi é alumina com Cr^{3+} substituindo alguns íons Al^{3+}. (b) A safira é a alumina com impurezas de Fe^{3+} e Ti^{4+}. (c) O topázio é alumina com impurezas de Fe^{3+}.

Como descrito na Seção 11.13, o forte efeito polarizante do íon Al^{3+}, um ácido de Lewis pequeno e de alta carga, sobre as moléculas de água que o rodeiam (bases de Lewis) dão propriedades ácidas ao íon $Al(H_2O)_6^{3+}$:

$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(aq)$$

Um dos mais importantes sais de alumínio, preparado pela ação de um ácido sobre a alumina, é o sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$:

$$Al_2O_3(s) + 3\,H_2SO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

O sulfato de alumínio é chamado de *alúmen do fabricante de papel* e é usado na indústria de papel para coagular as fibras de celulose em uma superfície dura e não absorvente. Os verdadeiros *alúmens* (dos quais o alumínio recebeu o nome) são sulfatos mistos de fórmula $M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Eles incluem o alúmen de potássio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (que é usado na água e no tratamento de esgoto) e o alúmen de amônio, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (que é usado para fazer pepinos em conserva e como um ácido de Brønsted nos fermentos de padeiro).

O aluminato de sódio, $NaAl(OH)_4$, é usado juntamente com o sulfato de alumínio na purificação da água. Quando misturado com os íons aluminato, o cátion ácido Al^{3+} hidratado do sulfato de alumínio produz hidróxido de alumínio:

$$Al^{3+}(aq) + 3\,Al(OH)_4^-(aq) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s)$$

O hidróxido de alumínio é formado como uma rede gelatinosa e fofa que captura as impurezas quando precipita. O precipitado pode ser removido por filtração (Fig. 15.26).

Os halogenetos de boro são catalisadores industriais formados pela reação direta dos elementos em temperaturas elevadas ou a partir do óxido de boro. O mais importante é o trifluoreto de boro, BF_3, que é produzido pela reação entre o óxido de boro, o fluoreto de cálcio e o ácido sulfúrico:

$$B_2O_3(s) + 3\,CaF_2(s) + 3\,H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,BF_3(g) + 3\,CaSO_4(s) + 3\,H_2O$$

O tricloreto de boro, BCl_3, que também é muito usado como catalisador, é produzido comercialmente pela ação do gás cloro sobre o óxido na presença de carbono:

$$B_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \xrightarrow{500\,°C} 2\,BCl_3(g) + 3\,CO(g)$$

O átomo de B tem o octeto incompleto em todos os tri-halogenetos. Os compostos são moléculas trigonais planas com um orbital 2p vazio perpendicular ao plano da molécula. O orbital vazio permite que as moléculas funcionem como ácidos de Lewis, o que explica a ação catalítica do BF_3 e do BCl_3.

FIGURA 15.26 O hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, forma-se como um precipitado fofo e branco. A forma fofa do sólido captura impurezas e é usada na purificação da água.

6 Dímero do cloreto de alumínio, Al_2Cl_6

O cloreto de alumínio, $AlCl_3$, outro catalisador industrial importante, é formado pela ação do gás cloro sobre alumínio ou sobre alumina, na presença de carbono.

$$2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s)$$

$$Al_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s) + 3\,CO(g)$$

O cloreto de alumínio é um sólido iônico no qual cada íon Al^{3+} é rodeado por seis íons Cl^-. Ele, porém, sublima em 192°C, formando um vapor de moléculas de Al_2Cl_6 (6). Nessas moléculas, o átomo de alumínio de cada fragmento $AlCl_3$ age como um ácido de Lewis e aceita um par de elétrons de um átomo de cloro do outro fragmento $AlCl_3$, que, por sua vez, age como uma base de Lewis.

Teste 15.8A Explique como o íon Al^{3+} forma soluções ácidas.

[*Resposta:* Na água, o íon Al^{3+} forma $Al(H_2O)_6^{3+}$. O íon Al^{3+}, com muita carga, polariza as moléculas de água, fazendo com que uma delas doe um próton.]

Teste 15.8B O composto $B(OH)_3$ não cede prótons em água. Por que, então, ele é chamado de ácido bórico?

O óxido de boro é um anidrido ácido. O alumínio tem algum caráter ametálico e seu óxido é anfotérico. Os halogenetos de boro e de alumínio têm octetos incompletos e agem como ácidos de Lewis.

15.11 Boranos e boro-hidretos

O boro forma uma série notável de compostos binários com o hidrogênio — os *boranos*. Esses compostos incluem o diborano, B_2H_6, e compostos mais complexos, como o decaborano, $B_{10}H_{14}$. As versões aniônicas desses compostos, os boro-hidretos, são também conhecidas; a mais importante é o BH_4^-, na forma de boro-hidreto de sódio, $NaBH_4$.

O boro-hidreto de sódio é um sólido branco cristalino produzido pela reação entre hidreto de sódio e tricloreto de boro dissolvido em um solvente na ausência de água.

$$4\,NaH + BCl_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3\,NaCl$$

O boro-hidreto de sódio é um agente redutor muito útil. Em pH = 14 (condições extremamente alcalinas), o potencial da meia-reação

$$H_2BO_3^-(aq) + 5\,H_2O(l) + 8e^- \longrightarrow BH_4^-(aq) + 8\,OH^-(aq)$$

é −1,24 V. Como esse potencial está bem abaixo do par Ni^{2+}/Ni (−0,23 V), o íon boro-hidreto pode reduzir os íons Ni^{2+} ao metal níquel. Essa redução é a base da "deposição química" do níquel. A vantagem dessa deposição sobre a deposição eletrolítica é que a peça a ser recoberta não precisa ser um condutor elétrico.

Os boranos formam uma série muito grande de compostos binários de boro e hidrogênio, até certo ponto análogos aos hidrocarbonetos. O ponto de partida da produção dos boranos é a reação (em um solvente orgânico) de boro-hidreto de sódio com trifluoreto de boro:

7 Diborano, B_2H_6

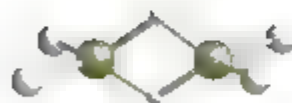
$$4\,BF_3 + 3\,BH_4^- \longrightarrow 3\,BF_4^- + 2\,B_2H_6$$

O produto B_2H_6 é o diborano (7), um gás incolor que se incendeia no ar. Em contato com a água, ele reduz imediatamente o hidrogênio da água.

$$B_2H_6(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,B(OH)_3(aq) + 6\,H_2(g)$$

Quando o diborano é aquecido em temperaturas elevadas, ele se decompõe em hidrogênio e boro puro.

$$B_2H_6(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,H_2(g)$$

Essa sequência de reações é um caminho útil para a obtenção do elemento puro, porém formam-se boranos mais complexos quando o aquecimento é menos drástico. Quando o diborano é aquecido em 100°C, por exemplo, forma-se o decaborano, $B_{10}H_{14}$, um sólido que funde em 100°C. O decaborano é estável no ar, é oxidado muito lentamente pela água e é um exemplo da regra geral de que os boranos mais pesados são menos inflamáveis do que os boranos de baixa massa molar.

Os boranos são compostos deficientes de elétrons (Seção 3.8). Não podemos escrever estruturas de Lewis válidas para eles porque poucos elétrons estão disponíveis. Por exemplo, existem 8 átomos no diborano; logo, são necessárias pelo menos 7 ligações; entretanto, só existem 12 elétrons, de forma que só podemos ter 6 pares de elétrons de ligação. Na teoria de orbitais moleculares, esses pares de elétrons são considerados deslocalizados por toda a molécula e sua capacidade de ligação é compartilhada por vários átomos. No diborano, por exemplo, um único par de elétrons está deslocalizado pela unidade B—H—B. Ele liga os três átomos com ordem de ligação igual a $\frac{1}{2}$ para cada ligação B—H da ponte. A molécula tem duas dessas **ligações de três centros** formando pontes (8).

8 Ligação de três centros

Ponto para pensar: Por que as ligações de três centros são características do boro, e não de outros elementos?

Teste 15.9A Compare as reações de formação de BF_3 e BCl_3. Qual delas é uma reação redox?

[***Resposta:*** A formação de BCl_3]

Teste 15.9B Qual é o número de oxidação do boro em (a) $NaBH_4$, (b) H_3BO_3?

Os boranos formam uma grande série de compostos de boro e hidrogênio que são deficientes de elétrons e muito reativos. Os boro-hidretos são agentes redutores muito úteis.

GRUPO 14/IV: FAMÍLIA DO CARBONO

O carbono é o centro da vida e da inteligência natural. O silício e o germânio são o centro da tecnologia eletrônica e da inteligência artificial (Fig. 15.27). As propriedades excepcionais dos elementos do Grupo 14/IV tornam possíveis ambos os tipos de inteligência. A camada de valência semipreenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre os metais e os não metais. O carbono, à cabeça do grupo, forma tantos compostos que ele tem o seu próprio ramo da química, a química orgânica (Capítulos 18 e 19).

15.12 Elementos do Grupo 14/IV

A configuração dos elétrons de valência é ns^2np^2 para todos os membros do grupo. Os quatro elétrons dos elementos leves estão quase igualmente disponíveis para formar ligações, e o carbono e o silício caracterizam-se pela sua capacidade de formar quatro ligações covalentes. Como no Grupo 13/III, porém, descendo no grupo a energia de separação entre os orbitais s e p cresce e os elétrons s ficam cada vez menos disponíveis para a formação de ligações. De fato, o número de oxidação mais comum do chumbo é +2.

Os elementos mostram caráter crescente de metal de cima para baixo no grupo (Tabela 15.6). O carbono tem propriedades definidas de não metal. Ele forma compostos covalentes com os não metais e iônicos com os metais. Os óxidos de carbono e silício são ácidos.

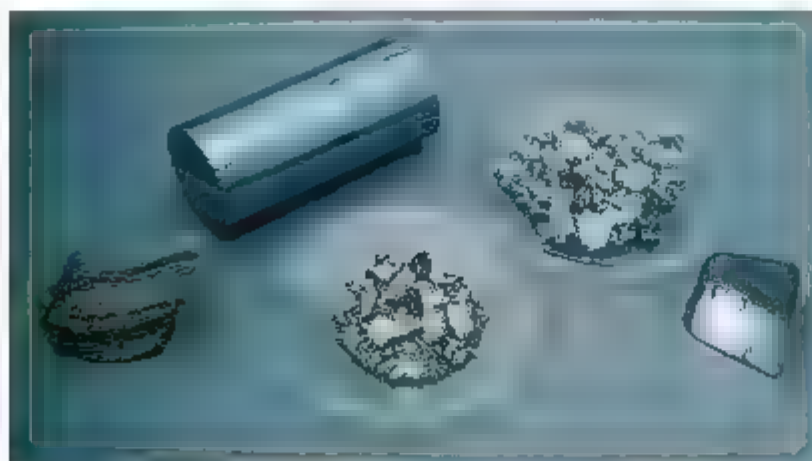



FIGURA 15.27 Elementos do Grupo 14/IV. Atrás, da esquerda para a direita: silício, estanho. Na frente: carbono (grafita), germânio, chumbo.

TABELA 15.6 Elementos do Grupo 14/IV

Configuração de valência: ns^2np^2

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Forma normal*
6	carbono	C	12,01	3370s†	—	1,9–2,3	não metal preto (grafita)
						3,2–3,5	não metal transparente (diamante)
							não metal laranja (fulerita)
14	silício	Si	28,09	1410	2620	2,33	metaloide cinza
32	germânio	Ge	72,61	937	2830	5,32	metaloide branco acinzentado
50	estanho	Sn	118,71	232	2720	7,29	metal branco lustroso
82	chumbo	Pb	207,2	328	1760	11,34	metal branco azulado lustroso

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento em 25°C e 1 atm.

†O símbolo *s* significa que o elemento sublima.

O germânio é um metaloide típico, porque ele tem propriedades de metal ou de não metal, de acordo com o outro elemento presente no composto. O estanho e, ainda mais, o chumbo têm propriedades de metais bem definidas. Entretanto, embora o estanho seja classificado como metal, ele não está longe dos metaloides na Tabela Periódica e, por isso, tem algumas propriedades anfotéricas. Por exemplo, o estanho reage com o ácido clorídrico concentrado, a quente, e com base, também a quente:

$$Sn(s) + 2\,H_3O^+(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

$$Sn(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Sn(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$$

Como o carbono é o cabeça do grupo, espera-se que ele seja diferente dos demais elementos. Algumas das diferenças entre o carbono e o silício vêm do menor raio do carbono, o que explica a ampla ocorrência de ligações duplas C=C e C=O, em relação à raridade das ligações duplas Si=Si e Si=O. Os átomos de silício são muito grandes para a superposição lateral eficiente dos orbitais p, necessária para a formação das ligações π. O dióxido de carbono, que é formado por moléculas discretas O=C=O, é um gás que respiramos. O dióxido de silício (sílica), formado por uma rede de grupos —O—Si—O—, é um mineral sobre o qual podemos ficar de pé.

Os compostos de silício também podem agir como ácidos de Lewis, já os compostos de carbono normalmente não podem. Como o átomo de silício é maior do que o de carbono e pode expandir sua camada de valência usando os orbitais d, ele pode acomodar um par isolado de uma base de Lewis atacante. O átomo de carbono é menor e não tem orbitais d disponíveis e, por isso, não pode, em geral, agir como ácido de Lewis. Uma exceção a esse comportamento ocorre quando o átomo de carbono forma ligações múltiplas, porque a ligação π pode dar origem a uma ligação σ, como na ligação entre o CO_2 e o O^{2-} para formar CO_3^{2-}.

O carbono sólido existe como grafita, diamante e outras fases, como os fulerenos, que têm estruturas relacionadas com as da grafita. Dessas formas alotrópicas, a grafita é a forma termodinamicamente mais estável sob condições normais. Vimos, no Capítulo 6, como as propriedades dos diferentes alótropos do carbono se relacionam com as diferenças das ligações. Aqui damos uma descrição rápida dos vários alótropos e suas propriedades.

O coque é uma forma impura de carbono obtida do resíduo sólido que permanece após a destilação extensiva do carvão. Como é barato, ele é muito usado na indústria siderúrgica. A *fuligem* e o *negro de fumo* contêm cristais muito pequenos de grafita. O negro de fumo, que é produzido pelo aquecimento de hidrocarbonetos gasosos até cerca de 1.000°C na ausência de ar, é usado para reforçar a borracha, em pigmentos e em tintas de impressão, como a tinta desta página. O *carbono ativo*, também conhecido como "*carvão ativado*",

QUADRO 15.2 Fronteiras da química: materiais autoarrumados

Um dos objetivos dos cientistas que trabalham com nanomateriais é fazer as moléculas se organizarem nos arranjos em nanoescala desejados. Muitos processos biológicos operam em nanoescala. As proteínas, por exemplo, se enrolam em uma forma que otimiza sua função (veja a Seção 19.13), as membranas celulares formam-se espontaneamente quando certas moléculas chamadas de lipídeos encontram água (veja o Quadro 9.1) e as moléculas de DNA de nossos gens se reproduzem a cada vez que uma célula se divide. Embora a expressão tenha muitas definições, o significado mais comum de *autoarrumação de moléculas* é a formação espontânea de estruturas organizadas a partir de unidades separadas.

A autoarrumação pode ser estática ou dinâmica. Na *autoarrumação estática*, a estrutura formada é estável e o processo não se inverte facilmente. Dois exemplos são o enrolamento das cadeias de polipeptídeos para formar a molécula de proteína e a formação da hélice dupla do DNA. A *autoarrumação dinâmica* envolve interações que dissipam energia e podem ser facilmente invertidas. Dois exemplos são as reações químicas oscilantes e a convecção. Em escala macroscópica, o movimento coordenado de um cardume de peixes ou um bando de aves migratórias são considerados exemplos de autoarrumação dinâmica. A área mais promissora da autoarrumação, entretanto, está na região intermediária entre o molecular e o macroscópico, na qual pode vir a ser possível desenhar nanossensores e nanomáquinas capazes de realizar determinadas tarefas. No momento, só podemos usar com vantagem a autoarrumação onde ela já existe na natureza. Entretanto, o desenho de materiais que podem se autoarrumar é uma estratégia que poderá resultar, muito em breve, em materiais capazes de responder a estímulos e agir de modo aparentemente inteligente.

Você talvez usará um material autoarrumado da próxima vez que for patinar. Alguns tipos de patins contêm um "gel inteligente", que é líquido na temperatura normal, mas se organiza em um gel firme e emborrachado na temperatura do corpo. O gel enche o espaço entre a sola da bota de patins e os lados, e após a colocação da bota ele se ajusta à forma exata do pé. Um gel como esse é geralmente feito por uma suspensão em água de moléculas orgânicas com cadeias longas contendo regiões diferentes, algumas das quais exercem forças intermoleculares fortes e outras exercem forças intermoleculares fracas. A temperatura determina como as cadeias se enrolam. Em temperaturas baixas, as regiões sujeitas a forças intermoleculares fortes se dirigem para dentro e as moléculas permanecem em solução. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, essas regiões viram-se para fora e atraem outras cadeias para formar uma rede flexível, porém firme.

Na reação de Belousov-Zhabotinski, belos desenhos regulares formam-se espontaneamente quando as concentrações de reagentes e produtos oscilam devido a reações em competição.

Estes quatro tipos de força são responsáveis pelo comportamento adaptativo dos géis inteligentes. As diferentes forças entram em ação quando o arranjo das cadeias dos polímeros que compõem o gel são perturbadas. (a) Regiões iônicas, com carga, podem atrair ou repelir umas às outras. (b) Regiões hidrofóbicas, apolares, excluem a água. (c) Ligações hidrogênio podem se formar entre duas cadeias. (d) Interações dipolo-dipolo podem atrair ou repelir cadeias.

Um outro tipo de gel se expande e se contrai quando sua estrutura muda, em resposta a sinais elétricos, e está sendo estudado para uso em pernas artificiais que poderiam funcionar como se fossem pernas vivas. Um material em estudo para uso como músculo artificial contém uma mistura de polímeros, óleo de silicone (um polímero com um esqueleto $-(O-Si-O-Si-)_n-$ e cadeias laterais de hidrocarbonetos) e sais. Quando expostas a um campo elétrico, as moléculas do gel mole se rearranjam e o material se contrai e endurece. Se sofrer um choque, o material endurecido pode quebrar mas, ao amolecer, o gel se forma novamente. A transição entre gel e sólido é, portanto, reversível.

Como você poderia contribuir?

As propriedades dos materiais autoarrumados têm de ser estudadas e classificadas. Por exemplo, como as moléculas reconhecem umas às outras em uma mistura? Além disso, estratégias para promover a autoarrumação têm de ser elaboradas. Conjuntos simples em duas dimensões já foram criados e essas técnicas têm de ser expandidas para as três dimensões. As aplicações estão começando a aparecer em nanotecnologia e nos campos da microeletrônica e da robótica, e também em sistemas ainda maiores, como microprocessadores e *chips* de memória de computadores.

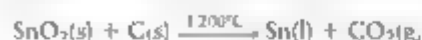
Exercícios relacionados: 15.121

Leitura complementar: R. Dagani, "Intelligent gels," *Chemical and Engineering News*, June 9, 1997, pp. 26–27. R. F. Service, "How far can we push chemical self-assembly?" *Science*, vol. 309, p. 95, 2005. G. Whitesides e B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295, March 29, 2002, pp. 2418-2421.

posição do silano, SiH_4, por uma descarga elétrica. Esse método produz uma forma amorfa de silício, com um conteúdo significativo de hidrogênio. O *silício amorfo* é usado em equipamentos fotovoltaicos, que produzem eletricidade a partir da luz solar.

O germânio era desconhecido até 1886 e teve a distinção de ter sido predito por Mendeleev antes de sua descoberta (veja o Quadro 1.2). Ele é recuperado da poeira das chaminés das indústrias de processamento de minerais de zinco (nos quais ocorre como impureza). Ele é usado principalmente – e de forma crescente – na indústria de semicondutores para criar circuitos integrados muito rápidos.

O estanho e o chumbo são obtidos muito facilmente de seus minerais e são conhecidos desde a antiguidade. O estanho ocorre principalmente na forma do mineral *cassiterita*, SnO_2, e é obtido pela redução com carbono, em 1.200°C:

$$SnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{1.200°C} Sn(l) + CO_2(g)$$

O principal minério de chumbo é a *galena*, PbS. Ela é aquecida ao ar para conversão em PbO. Posteriormente, faz-se a redução do óxido com coque:

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$$
$$PbO(s) + C(s) \longrightarrow Pb(s) + CO(g)$$

O estanho é caro e não muito forte, mas é resistente à corrosão. Seu uso principal é como revestimento por deposição, que é responsável por cerca de 40% do seu consumo. O estanho é também usado na produção de ligas como o bronze (principalmente cobre, com cerca de 2 a 10% de estanho) e peltre (91% ou mais de estanho com antimônio e cobre, e, para algumas aplicações, chumbo ou bismuto).

A durabilidade (a inércia química) e a maleabilidade do chumbo o tornam útil na indústria da construção. A inércia do chumbo sob condições normais pode ser atribuída à apassivação de sua superfície por óxidos, cloretos e sulfatos (veja a Seção 13.14). Vasilhas de chumbo apassivado podem ser usadas para transportar ácido sulfúrico concentrado a quente, mas não o ácido nítrico, porque o nitrato de chumbo é solúvel. Outra propriedade importante do chumbo é sua alta densidade, que o torna útil como bloqueador de radiação. Isso ocorre porque ele tem um grande número de elétrons que absorvem radiação de alta energia. O chumbo já foi muito usado em gasolina aditivada na forma de tetraetil-chumbo, $Pb(CH_2CH_3)_4$, porém o chumbo é um metal pesado tóxico e o consumo para aquele fim foi sendo abandonado devido a preocupações sobre o crescimento da quantidade de chumbo no ambiente. Hoje, o chumbo é usado, principalmente, em eletrodos de baterias recarregáveis (veja a Seção 13.15).

O caráter metálico cresce significativamente de cima para baixo no Grupo 14/IV. O carbono é o único membro do Grupo 14/IV que normalmente forma ligações múltiplas com ele mesmo. Os átomos de silício em ligações simples podem agir como ácidos de Lewis, porque os átomos de silício podem expandir sua camada de valência. O carbono tem uma importante série de alótropos: diamante, grafita e os fulerenos.

15.13 Óxidos de carbono e silício

Já encontramos neste texto o dióxido de carbono, CO_2, muitas vezes. Ele se forma quando a matéria orgânica queima na presença de excesso de ar e durante a respiração dos animais. Ele ocorre normalmente na atmosfera, porém aumentou recentemente a preocupação generalizada e justificável com o acréscimo de dióxido de carbono na atmosfera, devido à queima de combustíveis fósseis, que pode estar contribuindo para o aquecimento global (veja o Quadro 15.1).

O dióxido de carbono é o anidrido ácido do ácido carbônico, H_2CO_3, que se forma por dissolução do gás em água. Entretanto, nem todas as moléculas dissolvidas reagem para formar o ácido e uma solução de dióxido de carbono em água é uma mistura em equilíbrio de CO_2, H_2CO_3, HCO_3^- e uma quantidade muito pequena de CO_3^{2-}. As bebidas carbonatadas são feitas usando-se pressões parciais elevadas de CO_2 para produzir altas concentrações de dióxido de carbono em água. Quando a pressão parcial de CO_2 é reduzida pela remoção da tampa ou do selo da garrafa, o equilíbrio $H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$ desloca-se de H_2CO_3 para CO_2 e o líquido entra em efervescência:

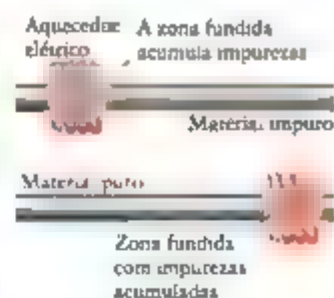



FIGURA 15.29 Na técnica de refinamento por zona, uma zona fundida é deslocada repetidamente de uma ponta à outra de uma amostra sólida. As impurezas se acumulam na zona e movem-se pelo sólido com o aquecedor, deixando uma substância pura para trás.

FIGURA 15.30 O monóxido de carbono pode se ligar a um átomo de metal do bloco d de duas maneiras, (a) usando o par isolado do átomo de C para formar uma ligação σ e (b) usando o orbital π antiligante vazio para aceitar os elétrons doados pelo orbital d do átomo do metal.

Produz-se monóxido de carbono, CO, quando o carbono ou um composto orgânico queima em um ambiente com pouco ar, como acontece em cigarros e em motores de automóveis mal regulados. Ele é produzido comercialmente como gás de síntese pela reação de reforma (Seção 14.3). O monóxido de carbono é o anidrido formal do ácido fórmico, HCOOH, e o gás pode ser produzido no laboratório pela desidratação do ácido fórmico com ácido sulfúrico concentrado a quente:

$$HCOOH(l) \xrightarrow{150°C,\ H_2SO_4} CO(g) + H_2O(l)$$

Embora o inverso dessa reação não possa ser obtido diretamente, o monóxido de carbono reage com íons hidróxido em álcali quente para produzir os íons formato:

$$CO(g) + OH^-(aq) \longrightarrow HCO_2^-(aq)$$

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro, inflamável, quase insolúvel e muito tóxico, que condensa em um líquido incolor a −190°C. Ele não é muito reativo, em grande parte porque sua entalpia de ligação (1.074 kJ·mol^{-1}) é maior do que a de qualquer outra molécula. Entretanto, ele é uma base de Lewis e o par de elétrons isolado do átomo de carbono forma ligações covalentes com os átomos do bloco d e com íons. O monóxido de carbono é, também, um ácido de Lewis, porque seu orbital π antiligante vazio pode aceitar densidade eletrônica de um metal (Fig. 15.30). Esse caráter dual torna o monóxido de carbono muito útil na formação de complexos, e numerosas carbonilas de metais são conhecidas (veja a Seção 16.3). A formação de complexos é também responsável pela toxicidade do monóxido de carbono. Ele se liga mais fortemente à hemoglobina do que o oxigênio e impede que ela aceite oxigênio do ar nos pulmões. Como resultado, a vítima sufoca.

Como pode ser oxidado, o monóxido de carbono é um redutor. Ele é usado na produção de um certo número de metais, principalmente o ferro em fornalhas (veja a Seção 16.3):

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$$

A *sílica*, SiO_2, é uma rede sólida e dura, insolúvel em água. Ela ocorre naturalmente como quartzo e como areia, que é formada por pequenos fragmentos de quartzo e é normalmente colorida de marrom dourado pelas impurezas de óxido de ferro. Algumas pedras preciosas e semipreciosas são formadas por sílica impura (Fig. 15.31). O *sílex* é a sílica colorida de preto por impurezas de carbono. A estrutura e o uso de alguns dos silicatos estão descritos na Seção 6.7.

O ácido metassilícico, H_2SiO_3, e o ácido ortossilícico, H_4SiO_4, são ácidos fracos. Entretanto, quando uma solução de ortossilicato de sódio é acidificada, ocorre precipitação de sílica gelatinosa, e não de H_4SiO_4.

$$4\ H_3O^+(aq) + SiO_4^{4-}(aq) + x\ H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s)\cdot xH_2O(gel) + 6\ H_2O(l)$$

Depois de ser lavada, seca e transformada em grãos, essa *sílica-gel* tem área superficial específica muito alta (cerca de 700 m^2·g^{-1}) e é útil como agente secante, como suporte para catalisadores, no empacotamento de colunas de cromatografia e como isolante térmico.

FIGURA 15.31 Formas impuras de sílica: ametista (à esquerda), em que a cor se deve às impurezas de Fe^{3+}, ágata (centro) e ônix (à direita).

Teste 15.10A Qual é (a) o número de oxidação e (b) a carga formal do carbono no CO (use a estrutura de Lewis :C≡O:)?

[*Resposta:* (a) +2; (b) −1.]

Teste 15.10B Qual é o tipo da reação do monóxido de carbono com o íon hidróxido?

O carbono tem dois importantes óxidos, o dióxido de carbono e o monóxido de carbono. O primeiro é o anidrido ácido do ácido carbônico, o ácido gerador dos hidrogenocarbonatos e dos carbonatos. A sílica é um material reticulado duro. Os ácidos silícicos são ácidos fracos.

15.14 Outros compostos importantes do Grupo 14/IV

O carbono é o único elemento do Grupo 14/IV que forma ânions monoatômicos e poliatômicos. Existem três classes de carbetos: os carbetos salinos (carbetos com propriedades de sais), os carbetos covalentes e os carbetos intersticiais. Os carbetos covalentes e intersticiais, materiais importantes na indústria, foram discutidos na Seção 6.9.

Os *carbetos salinos* formam-se mais comumente com os metais do Grupo 1 e 2, alumínio e alguns outros metais. Os metais do bloco s formam carbetos salinos quando seus óxidos são aquecidos com carbono. Os ânions presentes nos carbetos salinos são C_2^{2-} ou C^{4-}. Todos os carbetos C^{4-}, que são chamados de *metanetos*, produzem metano e o correspondente hidróxido em água:

$$Al_4C_3(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s) + 3\,CH_4(g)$$

Essa reação mostra que o íon metaneto é uma base de Brønsted muito forte. A espécie C_2^{2-} é o íon acetileto, e os carbetos que o contêm são chamados de acetiletos. O íon acetileto é, também, uma base de Brønsted forte e os acetiletos reagem com água para produzir etino (acetileno, o ácido conjugado do íon acetileto) e o hidróxido correspondente. O carbeto de cálcio, CaC_2, é o carbeto salino mais comum. Ele já foi usado nas lanternas dos mineiros, nas quais água de um reservatório caía sobre pedaços de carbeto de cálcio. O acetileno produzido era queimado para produzir luz.

Todos os elementos do Grupo 14 formam tetracloretos moleculares líquidos. O menos estável é o $PbCl_4$, que decompõe-se em $PbCl_2$, sólido, ao ser aquecido em 50°C, aproximadamente. O tetracloreto de carbono, CCl_4 (tetracloro-metano), foi muito usado como solvente industrial. Agora, entretanto, que seu caráter carcinogênico é conhecido, ele é usado principalmente como matéria-prima para a fabricação dos cloro-fluorocarbonetos. O tetracloreto de carbono é formado pela ação do cloro sobre o metano:

$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \xrightarrow{\Delta} CCl_4(g,\ l\ \text{quando frio}) + 4\,HCl(g)$$

O silício reage diretamente com o cloro para formar o tetracloreto de silício, $SiCl_4$ (vimos essa reação na Seção 15.12, como uma etapa da purificação do silício). Esse composto difere muito do CCl_4, porque ele reage fortemente com a água como ácido de Lewis e aceita o par isolado de elétrons de H_2O:

$$SiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4\,HCl(aq)$$

O íon cianeto, CN^-, é a base conjugada do cianeto de hidrogênio, HCN. Esse ácido é produzido pelo aquecimento de amônia, metano e ar na presença de um catalisador de platina:

$$2\,CH_4(g) + 2\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{1.100°C,\ Pt} 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(g)$$

Os cianetos são bases de Lewis fortes que formam muitos complexos com os íons de metais do bloco d. Eles também são famosos como venenos. Quando ingeridos, eles se combinam com certas moléculas de proteínas – os citocromos – envolvidas na transferência de elétrons e no fornecimento de energia às células, e a vítima morre.

Como o carbono liga-se facilmente a ele mesmo, existem muitos hidrocarbonetos (veja o Capítulo 18). O silício forma um número muito menor de compostos com o hidrogênio, os *silanos*. O mais simples deles é o silano, SiH_4, o análogo do metano. O silano é formado pela ação do hidreto de alumínio e lítio sobre os halogenetos de silício em éter:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

O silano é muito mais reativo do que o metano e se inflama em contato com o ar. Entretanto, ele resiste à água pura, formando SiO_2 na presença de traços de base:

$$SiH_4(g) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{OH^-} SiO_2(s) + 4\,H_2(g)$$

Os silanos mais complicados, como o SiH_3—SiH_2—SiH_3, o análogo do propano, decompõem-se com facilidade.

Ponto para pensar: Será que a vida extraterrestre baseada no silício é possível?

Teste 15.11A Os íons carbetos, C_2^{2-} e C^{4-}, reagem como bases com a água. Prediga que íon carbeto é a base mais forte. Explique sua resposta.

[***Resposta:*** O íon C^{4-}, porque tem a carga negativa maior.]

Teste 15.11B Explique por que SiH_4 reage com água que contém íons OH^- e isso não acontece com CH_4.

O carbono forma carbetos iônicos com os metais do Grupo 1 e 2, carbetos covalentes com ametais e carbetos intersticiais com os metais do bloco d. Os compostos de silício são mais reativos do que os compostos de carbono. Eles podem agir como ácidos de Lewis.

GRUPO 15/V: FAMÍLIA DO NITROGÊNIO

Os átomos dos elementos do Grupo 15/V têm configuração dos elétrons de valência ns^2np^3 (Tabela 15.7). As propriedades químicas e físicas dos elementos variam bruscamente nesse grupo, do gás nitrogênio, quase inerte, passando pelo fósforo, um não metal mole, que é tão reativo em contato com o ar que entra em ignição, até os importantes materiais semicondutores arsênio e antimônio, e o bismuto, com caráter forte de metal (Fig. 15.32). Os estados de oxidação dos elementos do Grupo 15/V variam de −3 a +5, mas somente o nitrogênio e o fósforo são encontrados em todos os estados de oxidação possíveis. O caráter metálico aumenta de cima para baixo no grupo, mas o único elemento considerado metal é o bismuto, no fim do Grupo 15/V. O arsênio e o antimônio são metaloides.

TABELA 15.7 Elementos do Grupo 15/V

Configuração de valência: ns^2np^3

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm⁻³)	Forma normal*
7	nitrogênio	N	14,01	−210	−196	1,04†	gás incolor
15	fósforo	P	30,97	44	280	1,82	não metal branco ou vermelho
33	arsênio	As	74,92	613s	—	5,78	metaloide cinzento
51	antimônio	Sb	121,76	631	1750	6,69	metaloide branco-azulado lustroso
83	bismuto	Bi	208,98	271	1650	8,90	metal branco-rosado

*Significa a aparência e o estado do elemento, em 25°C e 1 atm.
†Para o líquido no ponto de ebulição.
‡O símbolo s significa que o elemento sublima.

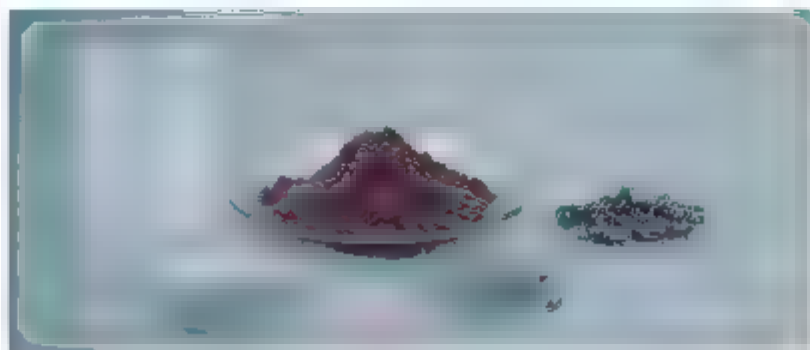



FIGURA 15.32 Elementos do Grupo 15/V. Atrás, da esquerda para a direita: nitrogênio líquido, fósforo vermelho e arsênio. À frente: antimônio e bismuto.

FIGURA 15.34 Os minerais (da esquerda para a direita) ouro-pigmento, As_2S_3, estibinita, Sb_2S_3, e realgar, As_4S_4, são minérios usados como fonte dos elementos do Grupo 15/V.

estados eletronicamente excitados e a luz é emitida quando os elétrons retornam ao estado fundamental, um processo chamado de quimioluminescência (Seção 6.15).

O arsênio e o antimônio são metaloides. Eles são conhecidos no estado puro desde a antiguidade, porque são facilmente reduzidos a partir de seus minérios (Fig. 15.34). No estado elementar, eles são usados principalmente nas ligas de chumbo empregadas como eletrodos de baterias e na indústria de semicondutores. O arseneto de gálio é usado em *lasers*, incluindo os usados em leitores de CDs. O bismuto metálico, com seus átomos grandes e fracamente ligados, tem baixo ponto de fusão e é usado em ligas que servem como detetores de incêndio em sistemas borrifadores: a liga funde quando se inicia um incêndio e o calor ativa o sistema de borrifadores. Assim como o gelo, o bismuto sólido é menos denso do que o líquido. Como resultado, o bismuto fundido não se contrai quando se solidifica em moldes e, por isso, ele também é usado para fazer soldas de baixa temperatura.

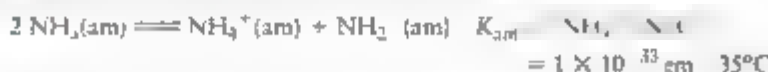
O nitrogênio é muito pouco reativo como elemento, em boa parte por causa da ligação tripla forte. O fósforo branco é muito reativo. As diferenças entre as propriedades dos ametais nitrogênio e fósforo podem ser atribuídas ao maior raio atômico do fósforo e à disponibilidade de orbitais d na camada de valência. O caráter de metal aumenta de cima para baixo no grupo.

15.16 Compostos de hidrogênio e halogênios

A pungência do odor do cloreto de amônio aquecido era conhecida na antiguidade pelos amonianos, os seguidores do deus egípcio Amon.

Certamente, o mais importante composto de hidrogênio dos elementos do Grupo 15/V é a amônia, NH_3, que é preparada em grandes quantidades pelo processo de Haber. Pequenas quantidades de amônia ocorrem naturalmente na atmosfera, como resultado da decomposição bacteriana de matéria orgânica na ausência de ar. Esse tipo de decomposição geralmente ocorre em lagos e leitos de rios, em pântanos e em baias de gado.

A amônia é um gás pungente, tóxico, que condensa para formar um líquido incolor a $-33°C$. O líquido se assemelha à água em suas propriedades físicas, inclusive na capacidade de atuar como solvente de uma grande série de substâncias. Como o momento de dipolo da molécula de NH_3 (1,47 D) é menor do que o da molécula de H_2O (1,85 D), sais com forte característica iônica, como KCl, não se dissolvem em amônia. Sais com ânions polarizáveis tendem a ser mais solúveis em amônia do que sais com caráter iônico mais forte. Por exemplo, os iodetos são mais solúveis em amônia do que os cloretos. A autoprotólise é muito menos importante na amônia do que na água.

$$2\,NH_3(am) \rightleftharpoons NH_4^+(am) + NH_2^-(am) \quad K_{am} = [NH_4^+][NH_2^-] = 1 \times 10^{-33} \text{ em } -35°C$$

Bases muito fortes que seriam protonadas em água, como o ânion ciclopentadieno, $C_5H_5^-$, se comportam como bases muito fracas em amônia.

A amônia é muito solúvel em água porque as moléculas de NH_3 podem formar ligações hidrogênio com as moléculas de H_2O. A amônia é uma base de Brønsted fraca em água. Ela é também uma base de Lewis razoavelmente forte, particularmente em relação aos ele-

mentos do bloco d. Por exemplo, ela reage com íons $Cu^{2+}(aq)$ para formar um complexo azul-escuro (Fig. 15.35):

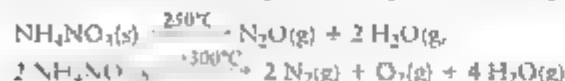
$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \longrightarrow Cu(NH_3)_4{}^{2+}(aq)$$

Os sais de amônio se decompõem quando aquecidos:

$$(NH_4)_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

O característico mau-cheiro da decomposição do carbonato de amônio fez dele um "sal de odor desagradável" efetivo, um estimulante usado para fazer as pessoas desmaiadas recuperarem os sentidos.

O cátion amônio de um sal de amônio pode ser oxidado por um ânion de caráter oxidante, como um nitrato. Os produtos dependem da temperatura da reação:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250\,°C} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$
$$2\,NH_4NO_3(s) \xrightarrow{>300\,°C} 2\,N_2(g) + O_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

A violência explosiva da segunda reação é a razão do uso do nitrato de amônio como um dos componentes da dinamite. O nitrato de amônio tem um alto teor de nitrogênio (33,5% em massa) e é muito solúvel em água. Essas características fazem dele um fertilizante importante, seu uso principal.

A hidrazina, NH_2NH_2, é um líquido oleoso e incolor. Ela é preparada pela oxidação suave da amônia com solução de hipoclorito em meio alcalino:

$$2\,NH_3(aq) + ClO^-(aq) \xrightarrow{\text{álcali em água}} N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Suas propriedades físicas são muito semelhantes às da água. Por exemplo, seu ponto de fusão é 1,5°C e, seu ponto de ebulição, 113°C. Entretanto, suas propriedades químicas são muito diferentes. Ela é um explosivo perigoso e é normalmente armazenada e usada em soluções em água. A hidrazina é usada como combustível de foguetes e, também, para eliminar o oxigênio corrosivo dissolvido na água usada em fornos a vapor que trabalham em pressões e temperaturas elevadas:

$$N_2H_4(aq) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Animação 15.35

FIGURA 15.35 Na adição de amônia em água a uma solução de sulfato de cobre(II), forma-se primeiramente um precipitado azul-claro de $Cu(OH)_2$ (a região nebulosa do alto, que parece escura porque está iluminada por trás). O precipitado desaparece quando um excesso de amônia é adicionado e forma-se o complexo azul-escuro $Cu(NH_3)_4{}^{2+}$ em uma reação ácido-base de Lewis.

O nitrogênio tem número de oxidação +3 nos halogenetos de nitrogênio. O trifluoreto de nitrogênio, NF_3, é o halogeneto mais estável. Ele não reage com água. Entretanto, NCl_3, reage com água para formar amônia e ácido hipocloroso. O triiodeto de nitrogênio, NI_3, que só é conhecido em combinação com amônia, na forma de um "amoniato" (o análogo de um hidrato), é tão instável que se decompõe explosivamente com um leve toque.

Os nitretos são sólidos que contêm o íon nitreto, N^{3-}. Os nitretos só são estáveis em combinação com cátions pequenos, como o lítio e o magnésio. O nitreto de boro, BN, é um material cerâmico importante que foi discutido na Seção 6.9. O nitreto de magnésio, Mg_3N_2, forma-se juntamente com o óxido na queima de magnésio no ar (Fig. 15.36):

$$3\,Mg(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(s)$$

O nitreto de magnésio, como todos os nitretos, dissolve-se em água para produzir amônia e o hidróxido correspondente:

$$Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_3(g)$$

Nessa reação, o íon nitreto atua como uma base forte, aceitando prótons da água para formar amônia.

FIGURA 15.36 Esta amostra de nitreto de magnésio formou-se na queima de magnésio em atmosfera de nitrogênio. Na queima no ar, o magnésio produz o óxido e o nitreto.

O íon azida é um ânion poliatômico de nitrogênio muito reativo, N_3^-. Seu sal mais comum, a azida de sódio, NaN_3, é preparada a partir de óxido de dinitrogênio e amida de sódio fundida.

$$N_2O(g) + 2\,NaNH_2(l) \xrightarrow{175\,°C} NaN_3(s) + NaOH(l) + NH_3(g)$$

A azida de sódio, como muitos sais de azida, é sensível a choques. Ela é usada em bolsas de ar de automóveis, onde ela decompõe em sódio elementar e nitrogênio ao ser detonada (veja a Seção 4.7):

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

O íon azoteto é uma base fraca e aceita um próton para formar o ácido conjugado, o ácido hidrazoico, HN_3. O ácido hidrazoico é um ácido fraco, de força semelhante à do ácido acético.

Os compostos de hidrogênio de outros membros do Grupo 15/V são muito menos estáveis do que a amônia e decrescem em estabilidade de cima para baixo no grupo. A fosfina, PH_3, é um gás tóxico cujo cheiro lembra o do alho, e explode em chamas no ar se estiver ligeiramente impuro.

Ele é muito menos solúvel do que a amônia em água, porque PH_3 não forma ligações hidrogênio com a água. As soluções de fosfina em água são neutras, pois a eletronegatividade do fósforo é tão baixa que o par de elétrons livres do PH_3 distribui-se igualmente sobre os átomos de hidrogênio e o átomo de fósforo. Em consequência, a molécula tem fraca tendência a aceitar um próton ($pK_b = 27,4$). Como PH_3 é o ácido conjugado muito fraco da base de Brønsted forte P^{3-}, é possível formar fosfina pela protonação dos íons fosfeto com um ácido de Brønsted. Até mesmo a água é um doador suficientemente forte de prótons.

$$2\,P^{3-}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,PH_3(g) + 6\,OH^-(aq)$$

O tricloreto de fósforo, PCl_3, e o pentacloreto de fósforo, PCl_5, são os dois halogenetos de fósforo mais importantes. O primeiro é preparado pela cloração direta do fósforo. O tricloreto de fósforo, que é líquido, é o intermediário mais importante da produção de pesticidas, aditivos de petróleo e retardadores de combustão. O pentacloreto de fósforo, que é sólido, é feito pela reação do tricloreto de fósforo com excesso de cloro (lembre-se da Fig. 2.10).

Uma reação típica dos halogenetos de não metais é sua reação com água para dar oxoácidos, sem mudança do número de oxidação:

$$PCl_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(s) + 3\,HCl(g)$$

Esse é um exemplo de uma **reação de hidrólise**, uma reação com água em que novas ligações do elemento oxigênio são formadas. Um outro exemplo é a reação do PCl_5 (estado de oxidação +5) com água para produzir ácido fosfórico, H_3PO_4 (estado de oxidação do fósforo também +5):

$$PCl_5(s) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(l) + 5\,HCl(g)$$

Essa reação é violenta e perigosa.

Uma característica interessante do pentacloreto de fósforo é que ele é um sólido iônico de cátions tetraédricos PCl_4^+ e ânions octaédricos PCl_6^-, mas ao se vaporizar transforma-se em um gás de moléculas de PCl_5 com forma de bipirâmide trigonal (veja a Seção 2.10). O pentabrometo de fósforo também é molecular no vapor e iônico no sólido, mas no sólido os ânions são íons Br^-, presumivelmente devido à dificuldade de acomodar seis átomos de Br volumosos em redor de um átomo de P.

Teste 15.12A Proponha uma explicação para o fato de que os tri-halogenetos de nitrogênio ficam menos estáveis quando a massa molar do halogênio aumenta.

[**Resposta:** O átomo de N é pequeno e quando a massa molar do halogênio aumenta, menos deles podem se acomodar facilmente em volta do átomo de N.]

Teste 15.12B (a) Escreva a estrutura de Lewis do íon azida e dê cargas formais aos átomos. (b) Você poderá escrever várias estruturas de Lewis. Qual delas provavelmente dará a maior contribuição à ressonância? (c) Prediga a forma do íon e sua polaridade.

Os compostos importantes do nitrogênio com o hidrogênio são a amônia, a hidrazina e o ácido hidrazoico, o ácido conjugado das azidas, altamente sensíveis a choques. A fosfina forma soluções neutras em água. A reação de halogenetos de ametais com água produz oxoácidos sem alteração do número de oxidação.

15.17 Óxidos e oxoácidos de nitrogênio

O nitrogênio forma óxidos com números de oxidação, que variam de +1 a +5. Todos os óxidos de nitrogênio são ácidos e alguns deles são os anidridos ácidos dos oxoácidos de nitrogênio (Tabela 15.8). Na química atmosférica, em que os óxidos desempenham dois importantes papéis contraditórios ao manter e poluir a atmosfera, são conhecidos coletivamente como NO_x (leia "nox").

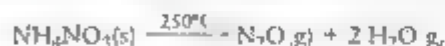
TABELA 15.8 Óxidos e oxoácidos de nitrogênio

Número de oxidação	Fórmula do óxido	Nome do óxido	Fórmula do oxoácido	Nome do oxoácido
5	N_2O_5	pentóxido de dinitrogênio	HNO_3	ácido nítrico
4	NO_2*	dióxido de nitrogênio	—	
	N_2O_4	tetróxido de dinitrogênio	—	
3	N_2O_3	trióxido de dinitrogênio	HNO_2	ácido nitroso
2	NO	monóxido de nitrogênio óxido nítrico	—	
1	N_2O	monóxido de dinitrogênio óxido nitroso	$H_2N_2O_2$	ácido hiponitroso

*$2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

Como muitas das reações deste livro, esta reação é extremamente perigosa. Não tente fazê-la.

O óxido de dinitrogênio, N_2O (número de oxidação +1), é comumente chamado de óxido nitroso. Ele é obtido pelo aquecimento cuidadoso do nitrato de amônia.

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250°C} N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

Como ele é insípido, não é reativo nem tóxico em pequenas quantidades, e se dissolve facilmente em gorduras, N_2O é algumas vezes usado como agente espumante e propelente do creme batido.

O óxido de nitrogênio (ou monóxido de nitrogênio), NO (número de oxidação +2), é comumente chamado de óxido nítrico. É um gás incolor preparado industrialmente pela oxidação catalítica da amônia

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{1.000°C, Pt} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

No laboratório, o óxido de nitrogênio pode ser preparado pela redução de um nitrito com um agente redutor moderado como o I^-:

$$2\ NO_2^-(aq) + 2\ I^-(aq) + 4\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ NO(g) + I_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

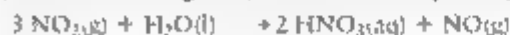
Ponto para pensar: Por que um agente redutor forte não pode ser usado?

O óxido de nitrogênio é rapidamente oxidado a dióxido de nitrogênio quando exposto ao ar, uma reação que contribui para a chuva ácida (veja o Quadro 11.1).

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

O óxido de nitrogênio tem papéis perigosos e benéficos em nossa vida. A conversão de nitrogênio atmosférico em NO nos motores aquecidos de avião e de automóveis é um processo que contribui para o problema da chuva ácida e a formação de neblina úmida (*smog*), bem como para a destruição da camada de ozônio (veja o Quadro 14.3). Porém, pequenas quantidades de óxido de nitrogênio ocorrem naturalmente em nosso corpo, onde agem como um neurotransmissor, ajudam a dilatar os vasos sanguíneos e participam de outras alterações fisiológicas. Ele é um neurotransmissor sensível porque é muito móvel, devido a seu tamanho pequeno, mas é rapidamente eliminado porque é um radical.

O dióxido de nitrogênio, NO_2 (número de oxidação +4), é um gás marrom, sufocante e tóxico, que contribui para a cor e o odor da neblina úmida. A molécula tem um número ímpar de elétrons e existe, no estado gás, em equilíbrio com seu dímero, incolor, N_2O_4. Somente o dímero existe no sólido; portanto, o gás marrom condensa a um sólido incolor. Ao dissolver na água, o NO_2 sofre desproporcionação em ácido nítrico (número de oxidação +5) e óxido de nitrogênio (número de oxidação +2):

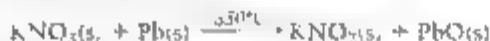
$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$$

O dióxido de nitrogênio da atmosfera também sofre essa reação e contribui para a formação da chuva ácida. Ela também dá partida a uma complexa sequência de reações fotoquímicas formadoras da neblina úmida.

O gás azul trióxido de dinitrogênio, N_2O_3 (Fig. 15.37 e 10), no qual o número de oxidação é +3, é o anidrido do ácido nitroso, HNO_2, e forma esse ácido quando se dissolve em água:

$$N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_2(aq)$$

FIGURA 15.37 O trióxido de dinitrogênio, N_2O_3, condensa em um líquido azul-escuro que congela em −100°C e forma um sólido azul-pálido, como se pode observar aqui. Com o tempo, ele se torna verde, devido à decomposição parcial em dióxido de nitrogênio, um gás marrom amarelado.

O ácido nitroso, o ácido original dos nitritos, não foi isolado na forma pura, mas é muito usado em solução em água. Os nitritos sao produzidos pela redução de nitratos com um metal a quente:

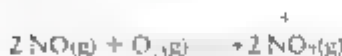
$$KNO_3(s) + Pb(s) \xrightarrow{350°C} KNO_2(s) + PbO(s)$$

Os nitritos, em sua maior parte, são solúveis em água e moderadamente tóxicos. Apesar de sua toxicidade, eles são usados no processamento de carnes, porque retardam o crescimento de bactérias e formam um complexo rosa com a hemoglobina, que inibe a oxidaçao do sangue (uma reação que torna a carne mais escura). Os nitritos são responsáveis pela cor rosa de presuntos, linguiças e outras carnes defumadas.

O ácido nítrico, HNO_3 (número de oxidação +5) é muito usado na produção de fertilizantes e explosivos. Ele é fabricado em três etapas pelo *processo de Ostwald*:

Etapa 1 Oxidação de amônia. O número de oxidação do nitrogênio aumenta de −3 para +2.

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow{850°C,\ 5\ atm,\ Pt/Rh} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

Etapa 2 Oxidação do óxido de nitrogênio. O número de oxidação do nitrogênio aumenta de +2 para +4:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Etapa 3 Desproporcionação em água. O número de oxidação do nitrogênio muda de +4 para +5 e +2:

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

13 Ácido fosforoso, H_3PO_3

O ácido nítrico, um líquido incolor que ferve em 83°C, é normalmente usado em solução em água. O ácido nítrico concentrado é, frequentemente, amarelo-pálido, como resultado da decomposição parcial do ácido em NO_2. Como o nitrogênio tem o número de oxidaçao mais elevado (+5) no HNO_3, o ácido nítrico é um agente oxidante, além de acido. Ele é usado na fabricação dos explosivos nitroglicerina e trinitro-tolueno (TNT). Muito de sua força como agente oxidante – o valor fortemente negativo da energia livre de reação quando ele toma parte em uma reação oxidante – deve-se a ligação forte da molécula de N_2, que é produzida na redução.

O nitrogênio forma óxidos em cada um dos estados de oxidação inteiros, de +1 até +5. As propriedades dos óxidos e oxoácidos podem ser explicadas em termos do número de oxidação do nitrogênio no composto.

15.18 Óxidos e oxoácidos de fósforo

14 Óxido de fósforo(V), P_4O_{10}

Os oxoácidos e oxoânions de fósforo estão entre os produtos químicos mais fabricados. A produção do fertilizante fosfato consome dois terços de todo ácido sulfúrico produzido nos Estados Unidos.

As estruturas dos óxidos de fósforo baseiam-se na unidade tetraédrica PO_4, que é semelhante à unidade estrutural dos óxidos do seu vizinho, o silício (veja a Seção 6.7). O fósforo branco queima em um ambiente com pouco ar para formar o óxido de fósforo(III), P_4O_6 (11):

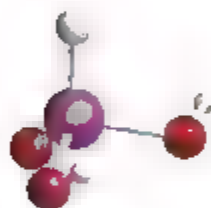
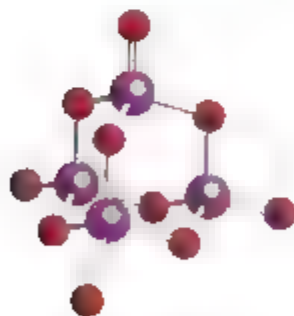
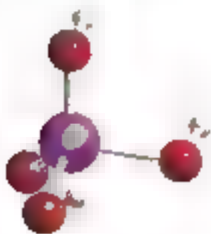
$$P_4(s,\ branco) + 3\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$$

As moléculas são tetraédricas, como P_4, mas um átomo de O fica entre cada par de átomos de P. O óxido de fósforo(III) e o anidrido do acido fosforoso, H_3PO_3 (13), e converte-se em ácido pela ação de água fria.

$$P_4O_6(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_3(aq)$$

15 Ácido fosfórico, H_3PO_4

Embora a fórmula sugira que ele seja um ácido triprótico, H_3PO_3, ele é, na verdade, um ácido diprótico, porque um dos átomos de H liga-se diretamente ao atomo de P e a ligação P–H não é polar (Seção 11.10).

Quando o fósforo queima em um ambiente com excesso de ar, ele forma o óxido de fósforo(V), P_4O_{10} (14). Esse sólido branco reage tão vigorosamente com a agua que é muito

usado no laboratório como um agente secante. O óxido de fósforo(V) é o anidrido do ácido fosfórico, H_3PO_4 (15), o ácido que dá origem aos fosfatos:

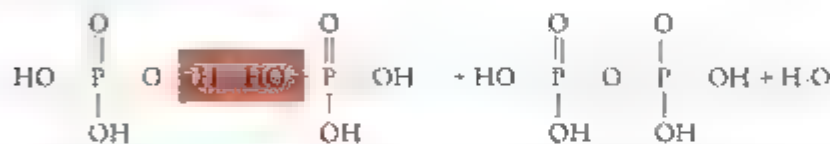
$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(aq)$$

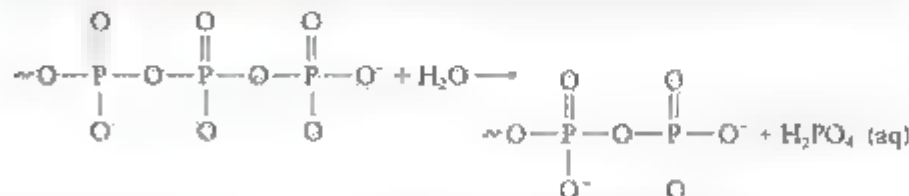
O ácido fosfórico é usado principalmente na produção de fertilizantes, como aditivo de alimentos para aumentar a acidez, e em detergentes. Muitos refrigerantes devem o seu sabor ácido à presença de pequenas quantidades de ácido fosfórico. O ácido fosfórico puro, H_3PO_4, é um sólido incolor com ponto de fusão de 42°C, mas, no laboratório, ele é normalmente um xarope, porque absorve muita água. O ácido fosfórico geralmente é adquirido como H_3PO_4 a 85%, com densidade aproximadamente igual a 1,7 g·mL^{-1}. Sua alta viscosidade pode ser explicada pela grande quantidade de ligações hidrogênio que forma. Embora o fósforo tenha número de oxidação alto (+5), o ácido só mostra um apreciável poder oxidante em temperaturas superiores a 350°C; logo, ele pode ser usado em situações em que o ácido nítrico e o ácido sulfúrico seriam muito oxidantes.

O ácido fosfórico dá origem aos fosfatos, que contêm o ânion tetraédrico PO_4^{3-} e são de grande importância comercial. Minérios de fosfato são extraídos em grandes quantidades na Flórida, Estados Unidos e no Marrocos. Depois de ser triturado, o minério é tratado com ácido sulfúrico, para dar uma mistura de sulfatos e fosfatos chamada de superfosfato, um fertilizante muito importante:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\,H_2SO_4(l) \longrightarrow 2\,CaSO_4(s) + Ca(H_2PO_4)_2(s)$$

Quando o ácido fosfórico é aquecido, ele sofre uma **reação de condensação**, uma reação em que duas moléculas se combinam com eliminação simultânea de uma molécula pequena, normalmente água:

```
       O            O                     O       O
       |            ||                    ||      |
HO —— P —— O[H  HO]— P —— OH  →  HO —— P —— O —— P —— OH + H2O
       |            |                     |       |
       OH           OH                    OH      OH
```

O produto, $H_4P_2O_7$, é o ácido pirofosfórico. O aquecimento posterior leva a produtos mais complexos com cadeias e anéis de grupos PO_4. Esses produtos são chamados de ácidos polifosfóricos. Os ácidos polifosfóricos estão longe de ter interesse somente acadêmico: eles permitem nossas ações e pensamentos. O polifosfato mais importante é o adenosina-trifosfato, ATP (16), que é encontrado em todas as células vivas. O segmento trifosfato dessa molécula é uma cadeia de três grupos fosfato. Sua conversão, no organismo, em adenosina-difosfato, ADP, na reação

```
      O         O         O
      |         ||        ||
~O — P — O — P — O — P — O⁻ + H2O ⟶     O         O
      |         |         |              ||        ||
      O⁻        O⁻        O⁻        ~O — P — O — P — O⁻ + H2PO4⁻(aq)
                                          |         |
                                          O⁻        O⁻
```

(em que a linha ondulada indica o restante da molécula) exige energia para a quebra da ligação O—H em água e na ligação relativamente fraca O—P do ATP, porém mais energia é liberada quando a nova ligação O—H e as ligações O—P formam o produto ($\Delta G° = -30$ kJ·mol^{-1}, em pH = 7), que é usada em processos celulares que necessitam de energia.

16 Adenosina-trifosfato, ATP

Os óxidos de fósforo têm estruturas baseadas na unidade tetraédrica PO_4. P_4O_6 e P_4O_{10} são os anidridos dos ácidos fosforoso e ácido fosfórico, respectivamente. Os polifosfatos são estruturas estendidas usadas (como ATP) pelas células vivas para armazenar e transferir energia.

Teste 15.13A Como (a) a acidez de um oxoácido de nitrogênio e (b) sua força como agente oxidante mudam quando o número de oxidação de N aumenta de +1 a +5?

[*Resposta:* (a) Aumenta, (b) aumenta]

Teste 15.13B Qual é a molaridade do ácido fosfórico em H_3PO_4(aq) a 85% (por massa), com a densidade 1,7 g·mL^{-1}?

TABELA 15.9 Elementos do Grupo 16/VI

Configuração de valência: ns^2np^4

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm⁻³) em 25°C	Forma normal[a]
8	oxigênio	O	16,00	−218	−183	1,14[b]	gás incolor paramagnético (O_2)
				−192	−112	1,35[b]	gás azul (ozônio, O_3)
16	enxofre	S	32,06	115	445	2,09	ametal sólido amarelo (S_8)
34	selênio	Se	78,96	220	685	4,79	ametal sólido cinzento
52	telúrio	Te	127,60	450	990	6,25	metaloide branco prateado
84	polônio	Po	209	254	960	9,40	metaloide cinzento

[a]Forma normal significa a aparência e o estado do elemento em 25°C e 1 atm.
[b]Para o líquido no ponto de ebulição.
[c]Radioativo

GRUPO 16/VI: FAMÍLIA DO OXIGÊNIO

À medida que nos deslocamos para a direita na Tabela Periódica, os elementos tornam-se cada vez mais não metálicos. No Grupo 16/VI, até mesmo o polônio, na base do grupo, caracteriza-se melhor como um metaloide (Tabela 15.9). Aqui, na extrema direita da Tabela Periódica, a configuração dos elétrons está muito próxima da camada fechada dos gases nobres e a carga nuclear efetiva é alta. Como resultado, quando os elementos do Grupo 16/VI formam compostos com outros não metais, eles partilham elétrons para formar ligações covalentes. A configuração eletrônica de valência dos átomos de todos os elementos do grupo é ns^2np^4, de modo que esses átomos precisam somente de mais dois elétrons para completar a camada de valência. Os membros do grupo são coletivamente chamados de **calcogênios**.

15.19 Elementos do Grupo 16/VI

O oxigênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre e o elemento livre representa 23% da massa da atmosfera. O oxigênio é muito mais reativo do que o nitrogênio, o outro componente principal da atmosfera. A combustão de todos os organismos vivos em oxigênio é termodinamicamente espontânea. Entretanto, não nos incendiamos nas temperaturas normais porque a combustão tem alta energia de ativação.

Lembre-se da Seção 3.10, em que vimos que, no O_2, dois elétrons ocupam um par de orbitais π antiligantes.

17 Ozônio, O_3

FIGURA 15.38 O oxigênio líquido é azul pálido (o gás é incolor). A expansão mostra que o gás é formado por moléculas diatômicas chamadas formalmente de dioxigênio.

O oxigênio é um gás incolor, insípido e inodoro, formado por moléculas de O_2. O gás condensa em um líquido azul pálido em −183°C (Fig. 15.38). Embora o O_2 tenha um número par de elétrons, dois deles não estão emparelhados, o que torna a molécula paramagnética. Em outras palavras, ela se comporta como um pequeno ímã e é atraída pelos campos magnéticos. Mais de 2×10^{10} kg de oxigênio líquido são produzidos a cada ano, só nos Estados Unidos (cerca de 80 kg por habitante), por destilação fracionada do ar líquido. O maior consumidor de oxigênio é a indústria siderúrgica, que utiliza aproximadamente 1 t de oxigênio ($1\ t = 10^3$ kg) para produzir 1 t de aço. Na siderurgia, o oxigênio é soprado para dentro do ferro derretido para oxidar as eventuais impurezas, particularmente o carbono (veja a Seção 6.3). O oxigênio elementar também é usado em soldagem (para criar uma chama muito quente nos maçaricos de oxiacetileno) e em medicina. Os médicos administram o oxigênio para aliviar o esforço sobre o coração e os pulmões, e como um estimulante.

Um alótropo do oxigênio, o ozônio, O_3 (**17**), forma-se na estratosfera pelo efeito da radiação solar sobre as moléculas de O_2. Sua abundância total na atmosfera é equivalente a uma camada que, em temperatura e pressão normais, cobriria a superfície da Terra com uma espessura de apenas 3 mm, porém, sua presença na estratosfera é essencial para a manutenção da vida na Terra (veja o Quadro 14.3). O ozônio pode ser fabricado no laboratório pela passagem de uma descarga elétrica a partir do oxigênio. É um gás azul que condensa em −112°C para formar um líquido azul que parece tinta e é explosivo (Fig. 15.39). Seu cheiro pungente pode ser detectado, com frequência, nas proximidades de equipamentos elétricos e após a queda de relâmpagos. O ozônio está também presente na neblina úmida, em que ele é produzido pela reação de moléculas de oxigênio com átomos de oxigênio:

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

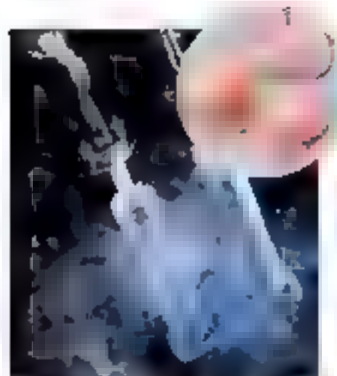



FIGURA 15.39 O ozônio é um gás azul que condensa para formar um líquido azul-escuro, muito instável. A expansão mostra que o gás é formado por moléculas triatômicas.

FIGURA 15.40 As eletronegatividades dos elementos do Grupo 16/VI decrescem de cima para baixo no grupo.

FIGURA 15.41 Os raios atômicos e os raios iônicos dos elementos do Grupo 16/VI aumentam de cima para baixo no grupo. Os valores são dados em picômetros e o ânion (em verde) é substancialmente maior do que o átomo neutro original.

Os átomos de oxigênio são produzidos pela decomposição fotoquímica de NO_2, um produto de emissão dos motores de automóveis (Seção 15.17):

$$NO_2 \xrightarrow{\text{luz solar}} NO + O$$

As eletronegatividades decrescem de cima para baixo no grupo (Fig. 15.40) e os raios iônicos e atômicos aumentam (Fig. 15.41). As diferenças entre o oxigênio e o enxofre são semelhantes às que ocorrem entre o nitrogênio e o fósforo, e por razões semelhantes: o enxofre tem átomos que são 58% maiores do que os átomos de oxigênio e tem a eletronegatividade e a primeira energia de ionização mais baixas. As ligações de enxofre com hidrogênio são muito menos polares do que as ligações entre oxigênio e hidrogênio. Consequentemente, as ligações S—H formam ligações hidrogênio muito fracas. Como resultado, H_2S é um gás, enquanto H_2O é um líquido, apesar de ter um número de elétrons menor e portanto forças de London mais fracas. O enxofre também tem pouca tendência a formar ligações múltiplas, tendendo a formar ligações simples adicionais com até seis outros átomos e usando seus orbitais d para isso.

O enxofre tem uma impressionante capacidade de **encadear-se**, isto é, de formar cadeias de átomos. A capacidade do oxigênio de formar cadeias é muito limitada, com H_2O_2, O_3, e os ânions O_2^-, O_2^{2-} e O_3^- e outros peróxidos sendo os únicos exemplos. Essa capacidade no enxofre é muito mais pronunciada. Ela leva, por exemplo, à formação de anéis de S_8, a seus fragmentos, e aos longos fios de "enxofre plástico" que se formam quando o enxofre é aquecido até 200°C e resfriado rapidamente. As ligações —S—S— que ligam diferentes partes das cadeias de aminoácidos em proteínas são outro exemplo de encadeamento. Essas "ligações dissulfeto" contribuem para a manutenção da estrutura das proteínas, incluindo a queratina de nosso cabelo. Portanto, o enxofre ajuda a nos manter vivos e, talvez, com os cabelos encaracolados (veja a Seção 19.13).

O enxofre está amplamente distribuído em minérios de sulfetos, que incluem a *galena*, PbS, o *cinábrio*, HgS, a *pirita*, FeS_2, e a *esfalerita*, ZnS (Fig. 15.42). Como esses minérios são muito comuns, o enxofre é um subproduto da extração de vários metais, especialmente o cobre. O

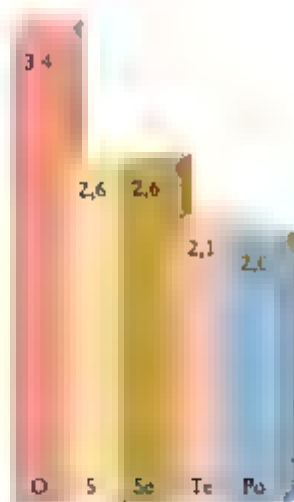
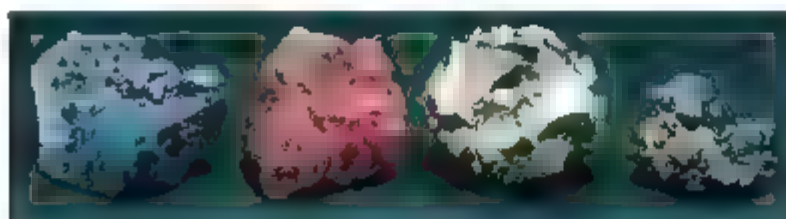



FIGURA 15.42 Coleção de minérios de sulfeto. Da esquerda para a direita: galena, PbS; cinábrio, HgS; pirita, FeS_2; esfalerita, ZnS. A pirita tem cor brilhante dourada e costuma ser confundida com ouro. Por essa razão, é também conhecida como ouro dos tolos. O ouro e o ouro dos tolos são facilmente distinguidos pelas densidades.

adicionar oxigênio. A adição de cal apagada, $Ca(OH)_2$, reduz a acidez, precipita Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} e outros íons de metais na forma de hidróxidos, e amolece a água dura (veja as Seções 9.12 e 15.8). Após a adição da cal, a água é bombeada para um reservatório primário para a deposição dos sólidos. Como o precipitado tende a formar um "colóide" (um pó muito fino que permanece suspenso na água, Seção 9.21), adiciona-se $Fe_2(SO_4)_3$ ou alúmen (mais especificamente $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) para coagular e flocular o precipitado, para que ele possa ser filtrado. A **coagulação** envolve a agregação de pequenas partículas para formar partículas maiores. A **floculação** é a agregação de partículas para formar um gel poroso. O dióxido de carbono é, com frequência adicionado para aumentar a acidez da água, o que promove a precipitação do alumínio como $Al(OH)_3$, que pode ser removido por filtração (Seção 15.10).

À medida que o precipitado se deposita lentamente no reservatório secundário, ele adsorve o $CaCO_3$ que permaneceu em suspensão, bactérias e outras partículas, sujeira e algas. Os precipitados dos reservatórios primário e secundário são combinados em uma lagoa de lama para remoção posterior. A água limpa passa, então, através de um filtro de areia para remover as partículas suspensas remanescentes.

O pH da água é medido novamente e corrigido para tornar o meio ligeiramente básico. Isso reduz a corrosão dos canos. Nesse estágio, costuma-se adicionar um desinfetante, geralmente cloro. Nos Estados Unidos, o nível de cloro exigido deve ser superior a 1 g de Cl_2 por 1.000 kg (1 ppm em massa) de água no ponto de consumo. Na água, o cloro forma o ácido hipocloroso, que é muito tóxico para as bactérias:

$$Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + HClO(aq)$$

Dependendo da origem e da condição original da água, outras etapas de purificação, como a osmose reversa, podem ser necessárias (Seção 9.17).

Como a água é um solvente comum, podemos ser levados a pensar que ela é um meio passivo em que as reações químicas ocorrem. Entretanto, a água é um composto reativo e um extraterrestre criado em um ambiente não aquoso poderia considerá-la agressivamente corrosiva e ficar surpreso com o fato de podermos sobreviver. Por exemplo, a água é um agente oxidante:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad E = -0{,}42 \text{ V em pH} = 7$$

Um exemplo é sua reação com metais alcalinos, como em

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

Entretanto, a menos que o outro reagente seja um agente redutor forte, a água só atua como um agente oxidante em temperaturas elevadas, como na *reação de reforma* (Seção 15.3).

A água é um agente redutor suave:

$$4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82 \text{ V em pH} = 7$$

Entretanto, poucas substâncias além do flúor são agentes oxidantes suficientemente fortes para aceitar os elétrons liberados nesta semirreação.

A água é também uma base de Lewis, porque uma molécula de H_2O pode doar um de seus pares de elétrons livres para um ácido de Lewis e formar complexos como $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Sua capacidade de atuar como uma base de Lewis é também a origem da capacidade da água de hidrolisar substâncias. A reação entre a água e o pentacloreto de fósforo mencionada na Seção 15.18 é um exemplo.

19 Peróxido de hidrogênio, H_2O_2

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (**19**), é um líquido azul pálido, apreciavelmente mais denso do que a água (1,44 g·mL^{-1} em 25°C), mas semelhante em outras propriedades físicas. Seu ponto de fusão é $-0{,}4$°C e seu ponto de ebulição é 152°C. Quimicamente, contudo, o peróxido de hidrogênio e a água são muito diferentes. A presença de um segundo átomo de oxigênio faz do H_2O_2 um ácido muito fraco ($pK_{a1} = 11{,}75$). O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante mais forte do que a água. Por exemplo, H_2O_2 oxida Fe^{2+} e Mn^{2+} em soluções ácidas ou básicas. Ele pode também atuar como um agente redutor na presença de agentes oxidantes mais poderosos, como os íons permanganato e o cloro (geralmente em meio básico).

O peróxido de hidrogênio é normalmente vendido para uso industrial na forma de uma solução 30% em massa em água. Quando usado como clareador de cabelo (uma solução a 6%), ele atua oxidando os pigmentos do cabelo. Soluções a 3% em H_2O_2 em água são

usadas como antisséptico doméstico moderado. O contato com o sangue catalisa a desproporcionação em água e gás oxigênio, o que limpa o ferimento:

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Como oxida efluentes desagradáveis sem produzir subprodutos perigosos, o H_2O_2 está sendo cada vez mais usado como um agente de controle da poluição.

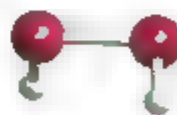
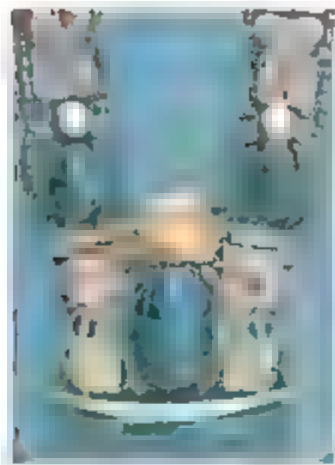



FIGURA 15.46 As pedras azuis, neste antigo ornamento egípcio, são lápis-lazúli. Essa pedra semipreciosa é um aluminossilicato colorido por impurezas de S_3^- e S_2^-. A cor azul é em função do S_3^-, e a leve tonalidade verde ao S_2^-.

Teste 15.14A Determine, a partir das estruturas de Lewis das seguintes moléculas, quais são paramagnéticas e explique seu raciocínio: (a) N_2O_3; (b) NO; (c) N_2O.

[Resposta: (b) NO é paramagnético, porque tem um elétron desemparelhado.]

Teste 15.14B Escreva as meias-reações e a reação completa da oxidação da água por F_2. Determine o potencial padrão e $\Delta G°$ da reação.

Exceto a água, todos os compostos binários do Grupo 16/VI que têm hidrogênio (os compostos H_2E, em que E é um elemento do Grupo 16/VI) são gases tóxicos, com odores desagradáveis. Eles são tóxicos insidiosos porque paralisam o nervo olfativo e, após breve exposição, não são mais percebidos pela vítima. Ovos podres cheiram a sulfeto de hidrogênio, H_2S, porque as proteínas do ovo contêm enxofre e emitem o gás ao se decompor. Outro sinal da formação de sulfetos em ovos é a coloração esverdeada pálida que algumas vezes vemos em ovos cozidos entre a clara do ovo e a gema: a coloração corresponde a um depósito de sulfeto de ferro(II). O gás sulfeto de hidrogênio, H_2S, forma-se também pela protonação do íon sulfeto, uma base de Brønsted, em uma reação como:

$$FeS(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2S(g)$$

ou pela reação direta dos elementos a 600°C.

O sulfeto de hidrogênio dissolve-se em água para dar uma solução que é oxidada lentamente pelo ar dissolvido e se turva pela formação e coagulação de moléculas S_8. O sulfeto de hidrogênio é um ácido diprótico fraco que dá origem aos hidrogenossulfetos (que contêm o íon HS^-) e aos sulfetos (que contêm o íon S^{2-}). Os sulfetos dos elementos do grupo s são moderadamente solúveis, mas os sulfetos dos metais pesados dos blocos p e d são geralmente muito insolúveis.

O análogo de enxofre do peróxido de hidrogênio também existe e é um exemplo de um *polissulfano*, um composto molecular que forma cadeias de composição $HS—S_n—SH$, em que *n* pode ter valores de 0 a 6. Os íons polissulfeto obtidos dos polissulfanos incluem dois íons encontrados no lápis-lazúli (Fig. 15.46).

20 Dióxido de enxofre, SO_2

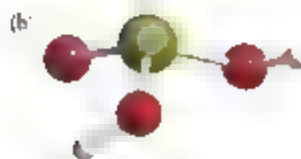
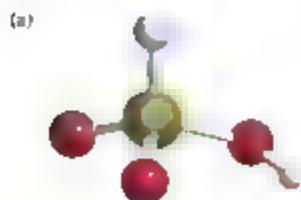
A água pode agir como uma base de Lewis, um agente oxidante e um agente redutor fraco. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante mais forte do que a água. O sulfeto de hidrogênio é um ácido fraco. Os polissulfanos aproveitam a capacidade do enxofre de formar cadeias.

15.21 Óxidos e oxoácidos de enxofre

21 Ácido sulfuroso, H_2SO_3

O enxofre forma diversos óxidos que, na química atmosférica, são conhecidos coletivamente como SO_x (leia-se "sox"). Os mais importantes óxidos e oxoácidos de enxofre são o dióxido e o trióxido, e os correspondentes ácidos sulfuroso e sulfúrico. O enxofre queima ao ar para formar o dióxido de enxofre, SO_2 (20), um gás incolor, sufocante e tóxico (lembre-se da Fig. C.3). Aproximadamente 7×10^{10} kg de dióxido de enxofre são produzidos anualmente pela decomposição da vegetação e emissões vulcânicas. Além disso, aproximadamente 1×10^{11} kg de sulfeto de hidrogênio natural são oxidados ao dióxido pelo oxigênio atmosférico:

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

A indústria e o transporte contribuem com outros $1{,}5 \times 10^{11}$ kg do dióxido, dos quais aproximadamente 70% vem da combustão do petróleo e do carvão — sobretudo em usinas de eletricidade. Como muitos outros países, os Estados Unidos e o Canadá aumentaram suas restrições à emissão de óxidos de enxofre e as emissões de SO_2 na atmosfera da América do Norte caíram cerca de 54% entre 1980 e 2007. Regulamentos mais restritivos que entraram em vigor no começo do século XXI devem levar a uma redução adicional de 50% (veja o Quadro 11.1).

O dióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfuroso, H_2SO_3, o ácido que dá origem aos hidrogenossulfitos (ou bissulfitos) e aos sulfitos:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$

O ácido sulfuroso é uma mistura de duas moléculas (21a e 21b) em equilíbrio. A primeira (a) se assemelha ao ácido fosforoso, com um dos átomos de H ligado diretamente ao átomo de S. Essas moléculas estão também em equilíbrio com moléculas de SO_2, cada uma das quais está cercada por uma gaiola de moléculas de água. A evidência para esse equilíbrio é que se obtém cristais de composição $SO_2 \cdot xH_2O$, com x aproximadamente igual a 7, quando a solução é resfriada. Substâncias como essa, em que uma molécula se localiza em uma gaiola formada por outras moléculas, são chamadas de **clatratos**. O metano, o dióxido de carbono e os gases nobres também formam clatratos com a água.

O dióxido de enxofre é facilmente liquefeito sob pressão e pode, portanto, ser usado como gás de refrigeração. Ele é também usado na preservação de frutas secas e como branqueador de tecidos e farinhas, mas sua utilização mais importante é a produção de ácido sulfúrico.

O número de oxidação do enxofre no dióxido de enxofre e nos sulfitos é +4, um valor intermediário no intervalo normal do enxofre, entre −2 e +6. Por isso, esses compostos podem agir como agentes oxidantes ou redutores. Certamente, a reação mais importante do dióxido de enxofre é a oxidação lenta a trióxido de enxofre, SO_3 (22), em que o enxofre tem o número de oxidação +6:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$

22 Trióxido de enxofre, SO_3

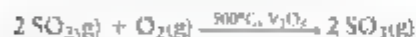
23 Trímero do trióxido de enxofre, S_3O_9

Em temperaturas normais, o trióxido de enxofre é um líquido volátil (de ponto de ebulição 45°C), composto por moléculas de SO_3, trigonais planares. No sólido e, em parte, no líquido, essas moléculas formam trímeros (união de três moléculas) de composição S_3O_9 (23), bem como conjuntos maiores.

O ácido sulfúrico, H_2SO_4, é produzido comercialmente no *processo de contato*, em que o enxofre é primeiramente queimado em oxigênio e o SO_2 produzido é oxidado a SO_3 na presença do catalisador V_2O_5:

$$S(s) + O_2(g) \xrightarrow{1.000°C} SO_2(g)$$

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{500°C,\ V_2O_5} 2\ SO_3(g)$$

FIGURA 15.47 O ácido sulfúrico é um oxidante. Quando ácido concentrado é gotejado sobre brometo de sódio sólido, NaBr, os íons brometo se oxidam a bromo e colorem a solução de marrom-avermelhado.

Como o trióxido de enxofre forma um vapor ácido corrosivo com o vapor de água, ele é absorvido, normalmente, em ácido sulfúrico concentrado a 98% para dar o líquido oleoso, denso, chamado *oleum*:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$$

O oleum é, então, convertido em ácido por reação com a água:

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2SO_4(l)$$

O ácido sulfúrico é o produto químico inorgânico de maior produção mundial. Somente nos Estados Unidos, sua produção anual é superior a 3×10^{10} kg. O baixo custo do ácido sulfúrico tornou comum seu uso na indústria, particularmente na produção de fertilizantes, petroquímicos, tintas e detergentes. Aproximadamente dois terços da produção são usados na fabricação dos fertilizantes fosfato de amônio e sulfato de amônio (veja a Seção 15.18).

(a)

(b)

(c)

FIGURA 15.48 O ácido sulfúrico é um desidratante. Quando o ácido sulfúrico concentrado é despejado sobre sacarose (a), um carboidrato, esta se desidrata (b) e forma uma massa espumosa preta de carbono (c).

TABELA 15.10 Elementos do Grupo 17/VII

Configuração de valência: ns^2np^5

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol^{-1})	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm^{-3}) em 25°C	Forma normal*
9	flúor	F	19,00	−220	−188	1,51[1]	gás quase incolor
17	cloro	Cl	35,45	−101	−34	1,66[1]	gás amarelo-esverdeado
35	bromo	Br	79,90	−7	59	3,12	líquido vermelho-marrom
53	iodo	I	126,90	114	184	4,95	não metal sólido púrpura-escuro
85	astatínio	At	(210)	300	350	—	não metal sólido

*Forma normal significa a aparência e o estado do elemento em 25°C e 1 atm.
[1]Para o líquido no ponto de ebulição.
[2]Radioativo.

O ácido sulfúrico é um líquido oleoso, incolor e corrosivo, que ferve (e se decompõe) em 300°C, aproximadamente. Ele tem três importantes propriedades químicas: é um ácido de Brønsted forte, é um agente desidratante e é um agente oxidante (Fig. 15.47). O ácido sulfúrico é um ácido forte, no sentido de que sua primeira desprotonação é quase completa em concentrações normais em água. Entretanto, sua base conjugada HSO_4^- é um ácido fraco, com $pK_a = 1,92$ (Seção 11.14). O ácido sulfúrico forma ligações hidrogênio fortes com a água. A energia liberada quando essas ligações se formam fazem a mistura ferver violentamente. O ácido sulfúrico deve ser sempre diluído lentamente e com muito cuidado, adicionando o ácido sobre a água, e não o inverso, para evitar borrifar o ácido concentrado.

A poderosa propriedade desidratante do ácido sulfúrico pode ser vista quando um pouco do ácido concentrado é derramado sobre sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Uma massa espumosa, preta, de carbono forma-se como resultado da extração de H_2O (Fig. 15.48):

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \longrightarrow 12\,C(s) + 11\,H_2O(l)$$

A espuma é causada pelos gases CO e CO_2 que se formam em reações secundárias.

O dióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfuroso, e o trióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico é um ácido forte, um agente desidratante e um agente oxidante.

Teste 15.15A Qual é o número de oxidação do enxofre em (a) o íon ditionato, $S_2O_6^{2-}$; (b) o íon tiossulfato, $S_2O_3^{2-}$?

[***Resposta:*** (a) +5; (b) +2]

Teste 15.15B Qual é o número de oxidação do enxofre em (a) S_2Cl_2; (b) oleum, $H_2S_2O_7$?

GRUPO 17/VII: HALOGÊNIOS

As propriedades químicas especiais dos halogênios (Tabela 15.10), os membros do Grupo 17/VII, podem ser explicadas pelas configurações eletrônicas de valência, ns^2np^5, que só precisam de mais um elétron para alcançar a configuração de camada fechada. Para completar o octeto de elétrons de valência no estado elementar, todos os halogênios usam dois átomos para formar moléculas diatômicas, como F_2 e I_2. Com exceção do flúor, os halogênios podem perder elétrons de valência e seus estados de oxidação variam entre −1 e +7. Os elementos formam uma família que apresenta variações suaves das propriedades físicas, o que é esperado quando as forças de London entre as moléculas são as forças intermoleculares dominantes. Como a eletronegatividade diminui no grupo de cima para baixo (Fig. 15.49) e os raios atômico e iônico (Fig. 15.50) aumentam moderadamente no mesmo sentido, as propriedades químicas mostram também variações suaves, com a exceção de algumas propriedades do flúor.

FIGURA 15.49 A eletronegatividade dos halogênios decresce lentamente de cima para baixo no grupo.

15.22 Elementos do Grupo 17/VII

O flúor, o primeiro elemento do grupo, é o halogênio mais abundante na crosta terrestre. Ele ocorre em muitos minerais, incluindo a *fluorita*, CaF_2, a *criolita*, Na_3AlF_6, e as *fluorapatitas*, $Ca_5(PO_4)_3F$. Como o flúor é o elemento oxidante mais forte ($E° = +2,87$ V), ele não

FIGURA 15.50 Os raios atômicos e iônicos dos halogênios aumentam lentamente de cima para baixo no grupo, à medida que os elétrons vão ocupando as camadas mais externas dos átomos. Os valores são fornecidos em picômetros. Os raios iônicos (representados pelas esferas verdes) são sempre maiores do que os raios atômicos.

pode ser obtido a partir de seus compostos pela oxidação por um outro elemento. O flúor é produzido por eletrólise de uma mistura anidra fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio, em 75°C, aproximadamente, com um anodo de carbono.

O flúor é um gás reativo, quase incolor, formado por moléculas de F_2. A maior parte do flúor produzido pela indústria é usada para fazer o sólido volátil UF_6, usado no processamento do combustível nuclear (Seção 17.12). Boa parte do restante é usada na produção de SF_6 para equipamentos elétricos.

O flúor tem algumas peculiaridades que se originam em sua alta eletronegatividade e seu volume pequeno, e na falta de orbitais d disponíveis. Ele é o elemento mais eletronegativo e tem número de oxidação −1 em todos os seus compostos. A alta eletronegatividade e seu volume pequeno permitem que ele oxide outros elementos até seus números de oxidação mais altos. O volume pequeno ajuda, porque permite que vários átomos de F se empacotem ao redor do átomo central, como em IF_7.

Como o íon fluoreto é muito pequeno, as entalpias de rede de seus compostos iônicos tendem a ser altas (veja a Tabela 7.6). Como resultado, os fluoretos são menos solúveis do que os demais halogenetos. Essa diferença de solubilidade é uma das razões pelas quais os oceanos são salgados com cloretos e não com fluoretos, muito embora o flúor seja mais abundante do que o cloro na crosta terrestre. Os cloretos são mais facilmente dissolvidos e lixiviados para o mar. Existem algumas exceções nessa tendência das solubilidades, inclusive o AgF, que é solúvel. Os demais halogenetos de prata são insolúveis. A exceção ocorre porque o caráter covalente dos halogenetos de prata aumenta de AgCl a AgI, porque o ânion torna-se maior e mais polarizável. O fluoreto de prata, que contém o íon fluoreto, pequeno e muito pouco polarizável, é muito solúvel em água, porque ele é predominantemente iônico.

O cloro é um dos produtos químicos produzidos em maiores quantidades. Ele é obtido do cloreto de sódio por eletrólise do sal mineral fundido ou da salmoura (reveja as Seções 13.3 e 15.6). É um gás amarelo-esverdeado pálido, formado por moléculas de Cl_2, que condensa em −34°C. Ele reage diretamente com quase todos os elementos (exceto o carbono, o nitrogênio, o oxigênio e os gases nobres). Ele é um agente oxidante forte e oxida metais até altos estados de oxidação. Por exemplo, quando o cloro reage com o ferro forma-se o cloreto de ferro(III) anidro, e não o cloreto de ferro(II) (Fig. 15.51):

$$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s)$$

O cloro é usado em vários processos industriais, inclusive na fabricação de plásticos, solventes e pesticidas. É também usado como alvejante nas indústrias têxtil e de papel, e como desinfetante no tratamento da água (Seção 15.20).

O cloro também é usado na produção de bromo a partir da salmoura por oxidação dos íons Br^- (veja a Fig. K.2):

$$2\,Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq)$$

Borbulha-se ar na solução para vaporizar o bromo e retirá-lo.

O bromo é um líquido corrosivo fumegante, marrom-avermelhado, formado por moléculas de Br_2. Ele tem um odor penetrante. O bromo é muito utilizado na química orgânica de sínteses, por causa da facilidade com que pode ser adicionado e removido dos compostos orgânicos usados como intermediários de sínteses complicadas. Os brometos orgânicos são incorporados em tecidos como retardadores de incêndio e são usados como pesticidas. Os brometos inorgânicos, particularmente o brometo de prata, são usados em emulsões fotográficas.

O iodo é encontrado como íon iodeto na salmoura e como impureza no salitre do Chile. Ele já foi obtido a partir de plantas marinhas, que contêm altas concentrações do elemento, retirado da água do mar e acumulado (2.000 kg de plantas marinhas produzem cerca de 1 kg de iodo). A melhor fonte, hoje, é a salmoura dos poços de petróleo. O óleo bruto foi produzido pela decomposição de organismos marinhos que acumularam iodo enquanto vivos. O iodo elementar é produzido por oxidação pelo cloro:

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\,Cl^-(aq) \qquad \Delta G^\circ = -54{,}54\ kJ$$

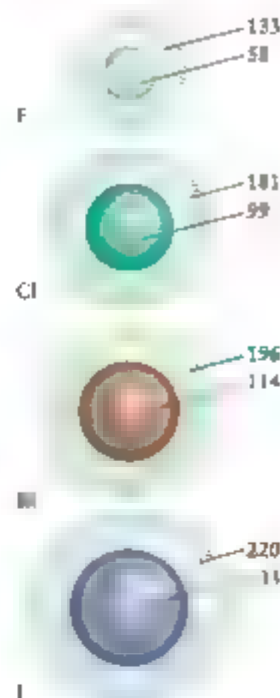



FIGURA 15.51 O ferro reage vigorosa e exotermicamente com o cloro para formar o cloreto de ferro(III) anidro.

FIGURA 15.52 Soluções de iodo em vários solventes. Da esquerda para a direita, os solventes são tetracloro-metano (tetracloreto de carbono), água e solução de iodeto de potássio, na qual forma-se o íon marrom I_3^-. Na solução à extrema direita, um pouco de amido foi adicionado à solução de I_3^-. A cor azul intensa que resulta levou ao uso do amido como indicador da presença de iodo.

O sólido brilhante preto-azulado sublima facilmente e forma um vapor púrpura.

Quando o iodo se dissolve em solventes orgânicos produz soluções de várias cores. Essas cores são consequência das diferentes interações entre as moléculas de I_2 e o solvente (Fig. 15.52). O elemento é muito pouco solúvel em água, exceto na presença de íons I^-, com o qual forma o íon triiodeto, I_3^-, marrom e solúvel. O iodo elementar tem pouco uso. Ele dissolve-se, porém, em álcool, e é muito usado como um antisséptico de ação oxidante moderada. Ele é um elemento traço essencial para os sistemas vivos. A deficiência de iodo em seres humanos provoca o aumento da glândula tireoide no pescoço. Para prevenir essa deficiência, iodetos são adicionados ao sal de cozinha (vendido como "sal iodado").

O astatínio é um elemento radioativo encontrado naturalmente nos minérios de urânio e tório, porém em quantidades extremamente pequenas. Ele pode ser obtido pelo bombardeamento de bismuto com partículas α em um cíclotron, equipamento que acelera as partículas até velocidades muito altas. Os isótopos do astatínio não vivem o suficiente para que suas propriedades sejam estudadas, mas acredita-se, por dados de medidas espectroscópicas, que eles têm propriedades semelhantes às do iodo.

Teste 15.16A (a) Qual é o número de oxidação do Cl em Cl_2O_7? (b) Escreva a equação química de sua reação com água.

[*Resposta*: (a) +7; (b) $Cl_2O_7(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HClO_4(aq)$]

Teste 15.16B Explique as tendências dos pontos de fusão e ebulição dos halogênios.

Os halogênios mostram variações suaves das propriedades químicas de cima para baixo no grupo. O flúor tem algumas propriedades anômalas, como sua força como agente oxidante e as baixas solubilidades da maior parte dos fluoretos.

TABELA 15.11 Inter-halogênios conhecidos

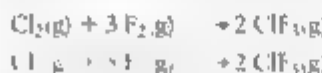
Inter-halogênio	Forma normal*
XF_n	
ClF	gás incolor
ClF_3	gás incolor
ClF_5	gás incolor
BrF	gás marrom pálido
BrF_3	líquido amarelo pálido
BrF_5	líquido incolor
IF	instável
IF_3	sólido amarelo
IF_5	líquido incolor
IF_7	gás incolor
XCl_n	
$BrCl$	sólido marrom avermelhado
ICl	sólido vermelho
I_2Cl_6	sólido amarelo
XBr_n	
IBr	sólido preto

*Forma normal significa a aparência e o estado do elemento em 25°C e 1 atm.

15.23 Compostos dos halogênios

Os halogênios formam compostos entre si. Esses **inter-halogênios** têm fórmulas XX', XX'_3, XX'_5 e XX'_7, em que X é o mais pesado (e o maior) dos dois halogênios. Só algumas das combinações possíveis foram preparadas até hoje (Tabela 15.11). Os inter-halogênios são todos preparados pela reação direta dos dois halogênios. O produto formado é determinado pelas proporções dos reagentes usados. Por exemplo:

$$Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ ClF_3(g)$$

$$Cl_2(g) + 5\ F_2(g) \longrightarrow 2\ ClF_5(g)$$

Os inter-halogênios têm propriedades físicas intermediárias entre as dos halogênios que os formam. As tendências da química dos inter-halogênios de flúor podem ser relacionadas à diminuição da energia de dissociação das ligações quando o átomo de halogênio central fica mais pesado. Os fluoretos dos halogênios mais pesados são todos muito reativos: o gás trifluoreto de bromo é tão reativo que mesmo o amianto queima em contato com ele.

Os halogenetos de hidrogênio, HX, podem ser preparados pela reação direta dos elementos:

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2\ HX(g)$$

(a)

(b)

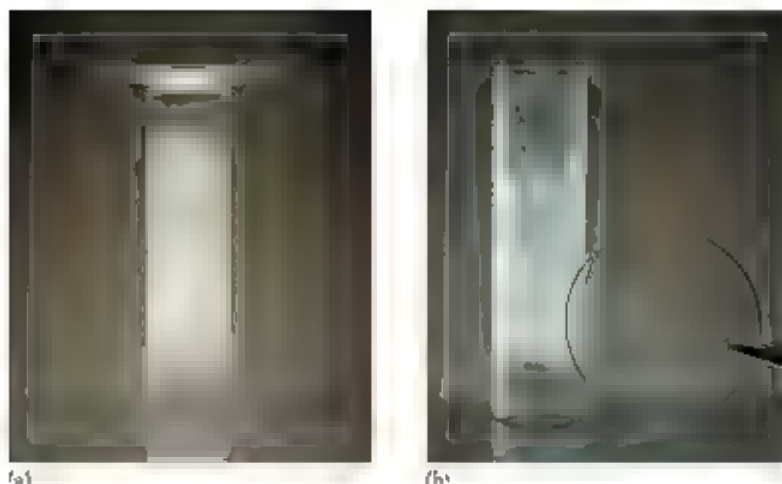
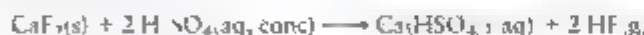
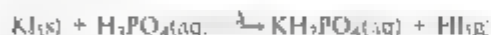



FIGURA 15.53 Quando uma mistura de ácido fluorídrico e fluoreto de amônio é agitada no interior de um frasco de vidro (a), a reação com a sílica corrói as superfícies da tampa de vidro e da parede do frasco (b).

O flúor reage explosivamente, por uma reação em cadeia via radicais assim que os gases são misturados. A mistura de hidrogênio e cloro explode quando exposta à luz. O bromo e o iodo reagem com hidrogênio muito mais lentamente. Uma fonte menos perigosa de halogenetos de hidrogênio no laboratório é a ação de um ácido não volátil sobre um halogeneto de metal, como em:

$$CaF_2(s) + 2\,H_2SO_4(aq,\ conc) \longrightarrow Ca(HSO_4)_2(aq) + 2\,HF(g)$$

Como o Br^- e o I^- são oxidados pelo ácido sulfúrico, usa-se o ácido fosfórico na preparação de HBr e HI:

$$KI(s) + H_3PO_4(aq) \xrightarrow{\Delta} KH_2PO_4(aq) + HI(g)$$

Os halogenetos de hidrogênio são gases pungentes e incolores, exceto o fluoreto de hidrogênio, que é um líquido em temperaturas inferiores a 20°C. Sua baixa volatilidade é um sinal do grande número de ligações hidrogênio. Existem cadeias curtas em ziguezague no vapor, formadas por moléculas unidas por ligações hidrogênio, até $(HF)_5$. Os halogenetos de hidrogênio se dissolvem na água para dar soluções ácidas. O ácido fluorídrico tem a propriedade de atacar o vidro e a sílica (veja a Fig. 6.22). Os interiores de lâmpadas elétricas são tornados foscos pelos vapores de uma solução de ácido fluorídrico e fluoreto de amônio (Fig. 15.53).

O fluoreto de hidrogênio é usado na fabricação de compostos de carbono fluorados, como o Teflon (politetrafluoro-etileno) e o gás refrigerante R134a (CF_3CH_2F). Os hidrocarbonetos substituídos com flúor são, em geral, relativamente inertes. Eles resistem à oxidação ao ar, ao ácido nítrico a quente, ao ácido sulfúrico concentrado e a outros agentes oxidantes fortes. Isso permite que o Teflon seja usado no revestimento de reatores químicos e em material de cozinha. Como o R134a não contribui para o aquecimento global ou para a destruição da camada de ozônio na estratosfera e é relativamente inerte e não tóxico, é, hoje, o gás refrigerante recomendado para uso em condicionadores de ar nos Estados Unidos.

A acidez e o poder oxidante dos oxoácidos de halogênios aumentam com o número de oxidação do halogênio (veja a Seção 11.10). Os ácidos hipo-halogenosos, HXO (número de oxidação do halogênio +1), são preparados pela reação direta do halogênio com água. Por exemplo, o gás cloro sofre desproporcionação em água para dar ácido hipocloroso e ácido clorídrico:

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + HCl(aq)$$

Os íons hipo-halogenitos, XO^-, são formados quando um halogênio é adicionado a solução de uma base em água. O hipoclorito de sódio, NaClO, é produzido pela eletrólise da salmoura quando o eletrólito é agitado rapidamente e o gás cloro produzido no anodo reage com o íon hidróxido gerado no catodo. O gás cloro sofre desproporcionação para dar hipoclorito de sódio e íons cloreto:

$$Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ClO^-(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Como oxidam compostos orgânicos, os hipocloritos são usados em alvejantes e desinfetantes domésticos. Sua ação como agentes oxidantes vem parcialmente da decomposição do ácido hipocloroso em solução.

$$2\,HClO(aq) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) + O_2(g)$$

O oxigênio borbulha ou ataca material oxidável. O hipoclorito de cálcio é o principal componente dos pós alvejantes e é usado na purificação da água em piscinas domésticas. O hipoclorito de cálcio é usado em piscinas, de preferência ao hipoclorito de sódio, porque os íons Ca^{2+} formam carbonato de cálcio insolúvel, que pode ser removido por filtração. Os íons sódio permaneceriam em solução e tornariam a água muito salgada.

Os íons clorato, ClO_3^- (estado de oxidação +5), formam-se quando o cloro reage com um álcali concentrado em água, a quente:

$$3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(aq) \xrightarrow{\Delta} ClO_3^-(aq) + 5\,Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Eles se decompõem, quando aquecidos, se um catalisador estiver presente:

$$4\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 3\,KClO_4(s) + KCl(s)$$

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

Esta última reação é uma fonte conveniente de oxigênio em laboratório.

Os cloratos são agentes oxidantes úteis. O clorato de potássio é usado como fonte de oxigênio em fogos de artifício e em fósforos de segurança. As cabeças dos palitos contêm uma pasta de clorato de potássio, sulfeto de antimônio, enxofre e pó de vidro, para criar atrito quando o fósforo é riscado. Como vimos na Seção 15.15, a faixa ativa da caixa contém fósforo vermelho, que inflama a cabeça do fósforo ao ser riscada.

O principal uso do clorato de sódio é como fonte de dióxido de cloro, ClO_2. O cloro, no ClO_2, tem número de oxidação +4; logo, o clorato deve ser reduzido. O dióxido de enxofre é um agente redutor conveniente para esta reação:

$$2\,NaClO_3(aq) + SO_2(g) + H_2SO_4(aq, diluído) \longrightarrow 2\,NaHSO_4(aq) + 2\,ClO_2(g)$$

O dióxido de cloro tem um número ímpar de elétrons e é um gás amarelo paramagnético. Ele é usado para branquear pasta de papel, porque pode oxidar os vários pigmentos do papel sem degradar as fibras de madeira.

Os percloratos, ClO_4^- (estado de oxidação +7), são preparados por oxidação eletrolítica de cloratos em água.

$$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow ClO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

O ácido perclórico, $HClO_4$, é preparado pela ação do ácido clorídrico concentrado sobre o perclorato de sódio e destilação. Ele é um líquido incolor e é o mais forte dentre todos os ácidos comuns. Como o cloro tem o número de oxidação mais alto, +7, nesses compostos, eles são agentes oxidantes poderosos. O simples contato entre o ácido perclórico e uma pequena quantidade de material orgânico pode ser suficiente para provocar uma perigosa explosão.

Um exemplo espetacular da capacidade oxidante dos percloratos é seu uso nos foguetes de propulsão, usados nos lançamentos do ônibus espacial. O combustível sólido é feito de pó de alumínio (o combustível), perclorato de amônio (o agente oxidante e também combustível) e óxido de ferro(III) (o catalisador). Esses reagentes são misturados em um polímero líquido, que se solidifica no interior do casco do foguete. Vários produtos se formam quando a mistura é inflamada. Uma das reações é

$$3\,NH_4ClO_4(s) + 3\,Al(s) \xrightarrow{Fe_2O_3} Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 6\,H_2O(g) + 3\,NO(g)$$

Os produtos sólidos formam as nuvens de pó branco emitidas pelos foguetes propulsores durante a decolagem (Fig. 15.54).

FIGURA 15.54 A fumaça branca emitida pelo foguete propulsor do ônibus espacial é formada pelos pós de óxido de alumínio e de cloreto de alumínio.

Teste 15.17A Que oxoácido do bromo é (a) o ácido mais forte? (b) o agente oxidante mais forte? Explique suas respostas.

[*Resposta:* Para (a) e (b), $HBrO_4$, porque tem o maior número de átomos de O.]

Teste 15.17B Como o pH afeta o poder de oxidação do $HClO_3$?

TABELA 15.12 Elementos do Grupo 18/VIII (gases nobres)

Configuração de valência: ns^2np^6
Forma normal: gás monoatômico incolor

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
2	hélio	He	4,00	—	−269 (4,2 K)
10	neônio	Ne	20,18	−249	−246
18	argônio	Ar	39,95	−189	−186
36	criptônio	Kr	83,80	−157	−153
54	xenônio	Xe	131,29	−112	−108
86	radônio*	Rn	(222)	−71	−62

*Radioativo.

Os inter-halogênios têm propriedades intermediárias entre as dos halogênios que o formam. Os não metais formam halogenetos covalentes. Os metais tendem a formar halogenetos iônicos. Os oxoácidos de cloro são todos agentes oxidantes. A força oxidante e a acidez dos oxoácidos aumentam com o aumento do número de oxidação dos halogênios.

GRUPO 18/VIII: GASES NOBRES

Os elementos no Grupo 18/VIII, os gases nobres, receberam esse nome devido à sua reatividade muito baixa (Tabela 15.12). Experiências com esses gases e, mais tarde, a identificação de suas configurações eletrônicas de camada completa (ns^2np^6) criaram a crença de que esses elementos eram quimicamente inertes. De fato, nenhum composto dos gases nobres era conhecido até 1962. Naquele ano, o químico inglês Neil Bartlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre, o hexafluoro-platinato de xenônio, $XePtF_6$. Ele fez reagir xenônio com hexafluoreto de platina. Logo depois, químicos do Laboratório Nacional de Argonne, Estados Unidos, fabricaram o tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, a partir de uma mistura de xenônio e flúor em alta temperatura.

15.24 Elementos do Grupo 18/VIII

Os elementos do Grupo 18/VIII encontram-se na atmosfera como gases monoatômicos. Juntos, eles formam aproximadamente 1% da sua massa. O argônio é o terceiro gás mais abundante na atmosfera, depois do nitrogênio e do oxigênio (descontando a quantidade variável de vapor de água). Os gases nobres, exceto o hélio e o radônio, são obtidos pela destilação fracionada do ar líquido.

O hélio, o segundo elemento mais abundante no universo, depois do hidrogênio, é raro na Terra porque seus átomos são tão leves que uma grande proporção deles atinge altas velocidades e escapa da atmosfera; ao contrário do hidrogênio, ele não forma compostos. O hélio é um componente dos gases naturais presos sob formações rochosas (especialmente no Texas, Estados Unidos), nas quais ele se acumulou como resultado da emissão de partículas α por elementos radioativos. Uma partícula α é um núcleo de hélio-4 ($^4He^{2+}$) e o átomo do elemento se forma quando a partícula adquire dois elétrons da vizinhança.

O gás hélio é duas vezes mais denso do que o hidrogênio, nas mesmas condições. Como sua densidade é, ainda, muito baixa e o gás não é inflamável, ele é usado para fazer flutuar os dirigíveis. O hélio também é usado para diluir o oxigênio usado em hospitais e em mergulhos em mar profundo, para pressurizar combustíveis de foguete, como refrigerante e em *lasers* de hélio-neônio. O elemento tem o mais baixo ponto de ebulição de todas as substâncias (4,2 K) e não se solidifica em nenhuma temperatura, a não ser que seja aplicada pressão para manter juntos seus átomos leves e móveis. Essas propriedades o tornam útil para a **criogenia**, o estudo da matéria em temperaturas muito baixas (Seção 6.14). O hélio é a única substância conhecida que tem mais de uma fase líquida. Seu diagrama de fases indica as faixas de pressão e temperatura nas quais cada fase é estável (Fig. 15.55). Abaixo de 2 K, o hélio-II líquido tem a notável propriedade de **superfluidez**, a capacidade de fluir sem viscosidade.

FIGURA 15.55 O diagrama de fases do hélio-4 mostra as duas fases líquidas do hélio. Hélio-II, a fase líquida de temperatura mais baixa, é um superfluido.

O neônio, que emite cor laranja avermelhada quando uma corrente elétrica passa através dele, é usado em letreiros de publicidade e avisos luminosos (Fig. 15.56). O argônio é usado para gerar atmosfera inerte para soldas (para prevenir a oxidação) e como enchimen-

FIGURA 15.56 As cores da iluminação artística fluorescente de Tom Anthony devem-se às emissões dos átomos de gases nobres. O neônio é responsável pela luz vermelha; quando ele é misturado com um pouco de argônio, a cor torna-se azul-esverdeada. Obtém-se a cor amarela cobrindo o interior do vidro com fósforo, que emite cor amarela quando excitado.

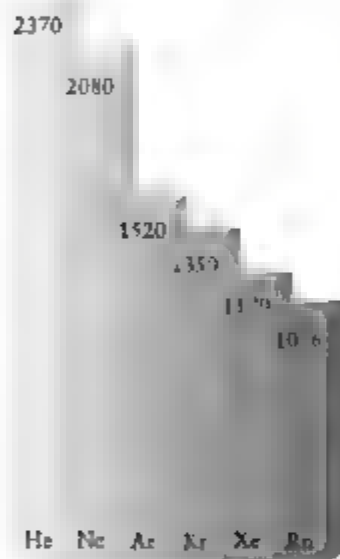
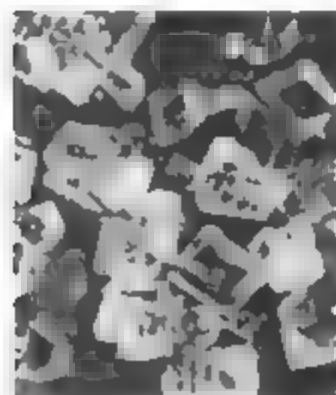



FIGURA 15.57 As energias de ionização dos gases nobres decrescem regularmente de cima para baixo no grupo. Os valores fornecidos aqui estão em quilojoules por mol.

to de alguns tipos de lâmpadas, para resfriar o filamento. O criptônio produz uma intensa luz branca ao ser atravessado por uma descarga elétrica e, por isso, é usado na iluminação de pistas de aeroporto. Como o criptônio é produzido por fissão nuclear, sua abundância na atmosfera mede a atividade nuclear global. O xenônio é usado em lâmpadas de halogênio para faróis de automóveis e em tubos de lampejo de máquinas fotográficas de alta velocidade. Ele também está sendo investigado para uso como anestésico.

O gás radioativo radônio emerge do solo como um produto dos processos radioativos que acontecem nas profundezas da Terra. Existe certa preocupação pelo seu acúmulo em construções, porque os produtos de seu decaimento nuclear podem levar a perigosos níveis de radiação.

Os gases nobres são todos encontrados naturalmente como gases monoatômicos não reativos. O hélio tem duas fases líquidas. A fase líquida de temperatura mais baixa apresenta superfluidez.

15.25 Compostos dos gases nobres

As energias de ionização dos gases nobres são muito altas, mas decrescem de cima para baixo no grupo (Fig. 15.57). A energia de ionização do xenônio é suficientemente baixa para que ele perca elétrons para elementos muito eletronegativos, especialmente o flúor. Não existem compostos de hélio, neônio e argônio, exceto sob condições muito especiais. Somente uma molécula estável neutra do criptônio é conhecida, KrF_2. Em 1988, um composto com uma ligação Kr—N foi descrito, mas ele só é estável abaixo de −50°C. Isso torna o xenônio o gás nobre com a química mais rica. Ele forma vários compostos com flúor e oxigênio, e compostos com ligações Xe—N e Xe—C, como $(C_6F_5)_2Xe$, têm sido relatados.

O ponto de partida da síntese de compostos de xenônio é a preparação do difluoreto de xenônio, XeF_2, e do tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, pelo aquecimento de uma mistura dos elementos até 400°C e 6 atm. Em pressões mais altas, a fluoração prossegue até formação do hexafluoreto de xenônio, XeF_6. Os três fluoretos são sólidos cristalinos (Fig. 15.58). Na fase gás, eles são compostos moleculares. O hexafluoreto de xenônio sólido, entretanto, é iônico, com uma estrutura complexa de cátions XeF_5^+ ligados por ânions F^-.

Os fluoretos de xenônio são usados como poderosos agentes de fluoração (reagentes que permitem ligar átomos de flúor em outras substâncias). O tetrafluoreto pode até provocar a fluoração do metal platina:

$$Pt(s) + XeF_4(s) \longrightarrow Xe(g) + PtF_4(s)$$

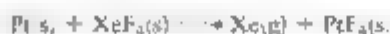
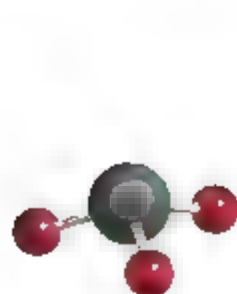
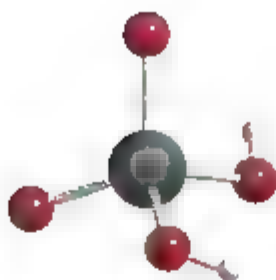
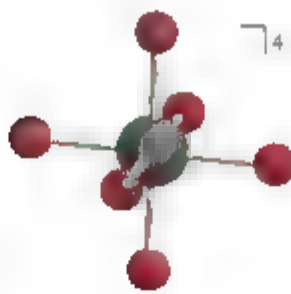
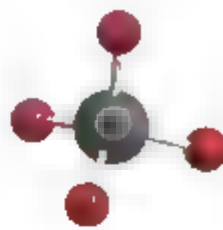



FIGURA 15.58 Cristais de tetrafluoreto de xenônio, XeF_4. Esse composto foi preparado pela primeira vez em 1962 pela reação entre xenônio e flúor sob 6 atm e 400°C.

24 Trióxido de xenônio, XeO_3 25 Ácido xenônico, H_2XeO_4 26 Íon perxenonato, XeO_6^{4-} 27 Tetróxido de xenônio, XeO_4

Os fluoretos de xenônio são usados para preparar óxidos e oxoácidos de xenônio e, em uma série de desproporcionações, levar o número de oxidação do xenônio até +8. Primeiramente, o tetrafluoreto de xenônio é hidrolisado a trióxido de xenônio, XeO_3, em uma reação de desproporcionação:

$$6\, XeF_4(s) + 12\, H_2O(l) \longrightarrow 2\, XeO_3(aq) + 4\, Xe(g) + 3\, O_2(g) + 24\, HF(aq)$$

O trióxido de xenônio, XeO_3 (24) é o anidrido do ácido xenônico, H_2XeO_4 (25). Ele reage com uma solução alcalina para formar um íon hidrogênio xenonato, $HXeO_4^-$. Esse íon se desproporciona lentamente em xenônio e no íon octaédrico perxenonato, XeO_6^{4-} (26), no qual o número de oxidação do xenônio é +8. As soluções de perxenonato em água são amarelas e são agentes oxidantes muito poderosos, como resultado do número alto de oxidação do xenônio. O tratamento do perxenonato de bário com ácido sulfúrico provoca a desidratação ao anidrido do ácido perxenônico, o tetróxido de xenônio, XeO_4 (27), que é um gás instável e explosivo.

O xenônio é o único gás nobre que forma uma série de compostos com flúor e oxigênio. Os fluoretos de xenônio são poderosos agentes de fluoração, e os óxidos de xenônio são poderosos agentes oxidantes.

Teste 15.18A Justifique o aumento da facilidade de formação de compostos de cima para baixo no Grupo 18/VIII.

[***Resposta:*** A energia de ionização decresce de cima para baixo no grupo; logo, é mais fácil para os elementos pesados compartilharem seus elétrons.]

Teste 15.18B Prediga a forma da molécula $XeOF_4$.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Predizer e explicar as tendências das propriedades e fórmulas dos elementos do grupo principal.

❑ 2 Descrever os nomes, as propriedades e as reações dos principais compostos de hidrogênio com os elementos dos Períodos 1 a 3 do grupo principal.

❑ 3 Descrever e escrever as equações balanceadas das principais reações usadas na produção de hidrogênio e dos elementos dos Períodos 1 a 3 do grupo principal.

❑ 4 Descrever os principais usos do hidrogênio, do sódio, do potássio, do berílio, do magnésio, do boro, do alumínio, do carbono e do silício.

❑ 5 Descrever as reações dos metais alcalinos com água e com não metais.

❑ 6 Distinguir os alótropos do carbono pelas suas estruturas.

❑ 7 Explicar as diferenças de reatividade entre os compostos de carbono e de silício.

❑ 8 Explicar as propriedades dos óxidos e oxoácidos dos não metais em termos do número de oxidação dos não metais e da identificação dos anidridos ácidos.

❑ 9 Descrever como o nitrogênio é obtido do ar e convertido em compostos úteis.

❑ 10 Descrever as estruturas e as propriedades dos óxidos de nitrogênio, de fósforo e de enxofre.

❑ 11 Descrever o caráter ácido e básico da água e do peróxido de hidrogênio, e comparar suas funções como agentes oxidantes e redutores.

❑ 12 Explicar a baixa reatividade dos gases nobres e o fato de que a facilidade de formação de compostos aumenta de cima para baixo no grupo.

EXERCÍCIOS

Tendências periódicas

Estes exercícios são uma revisão dos princípios estudados no Capítulo 1. Veja também os Exercícios 1.87 a 1.96.

15.1 Diga qual é o átomo mais volumoso em cada um dos seguintes pares: (a) flúor, nitrogênio; (b) potássio, cálcio; (c) gálio, arsênio; (d) cloro, iodo.

15.2 Diga qual é o átomo mais volumoso em cada um dos seguintes pares: (a) telúrio, estanho; (b) silício, chumbo; (c) cálcio, rubídio; (d) germânio, oxigênio.

15.3 Diga qual é o átomo mais eletronegativo em cada um dos seguintes pares: (a) enxofre, fósforo; (b) selênio, telúrio; (c) sódio, césio; (d) silício, oxigênio.

15.4 Diga qual é o átomo menos eletronegativo em cada um dos seguintes pares: (a) potássio, rubídio; (b) germânio, bromo; (c) oxigênio, selênio; (d) alumínio, silício.

15.5 Organize os seguintes elementos na ordem crescente da primeira energia de ionização: oxigênio, telúrio, selênio.

15.6 Organize os seguintes elementos na ordem crescente da primeira energia de ionização: boro, tálio, gálio.

15.7 (a) Que átomo tem a maior afinidade eletrônica: fósforo ou antimônio? (b) Explique sua resposta.

15.8 (a) Que átomo tem a maior afinidade eletrônica: germânio ou selênio? (b) Explique sua resposta.

15.9 (a) Qual das seguintes espécies tem a maior polarizabilidade: íons cloreto, átomos de bromo, íons brometo? (b) Explique sua resposta.

15.10 (a) Qual das seguintes espécies tem a maior polarizabilidade: íons rubídio, átomos de potássio, íons sódio? (b) Explique sua resposta.

Tendências nas ligações

15.11 Escreva a equação balanceada da reação entre o potássio e o hidrogênio.

15.12 Escreva a equação balanceada da reação entre o cálcio e o hidrogênio.

15.13 Classifique cada um dos seguintes compostos como hidreto salino, molecular ou metálico: (a) LiH, (b) NH_3, (c) HBr; (d) UH_3.

15.14 Classifique cada um dos seguintes compostos como hidreto salino, molecular ou metálico: (a) B_2H_6; (b) SiH_4; (c) CaH_2; (d) PdH_x, $x < 1$.

15.15 Diga, no caso dos seguintes óxidos, se o composto é ácido, básico ou anfotérico: (a) NO_2; (b) Al_2O_3; (c) $B(OH)_3$; (d) MgO.

15.16 Diga, no caso dos seguintes óxidos, se o composto é ácido, básico ou anfotérico: (a) Li_2O; (b) Tl_2O_3; (c) Sb_2O_3; (d) SO_3.

15.17 Dê a fórmula do anidrido formal de cada ácido: (a) H_2CO_3; (b) $B(OH)_3$.

15.18 Dê a fórmula do ácido que corresponde a cada um dos seguintes anidridos formais: (a) N_2O_5; (b) P_4O_{10}; (c) SeO_3.

Hidrogênio

15.19 Escreva a equação química balanceada de (a) a hidrogenação do etino (acetileno, C_2H_2) a eteno (C_2H_4) pelo hidrogênio (dê o número de oxidação dos átomos de carbono do reagente e do produto); (b) a reação de deslocamento (algumas vezes chamada de reação de deslocamento de gás de água, WGSR); (c) a reação do hidreto de bário com água.

15.20 Escreva a equação química balanceada de (a) a reação entre o hidreto de sódio e a água; (b) a formação do gás de síntese; (c) a hidrogenação do eteno, $H_2C{=}CH_2$, e dê o número de oxidação dos átomos de carbono no reagente e no produto; (d) a reação do magnésio com o ácido clorídrico.

15.21 Identifique os produtos e escreva a equação balanceada da reação do hidrogênio com (a) cloro; (b) sódio; (c) fósforo; (d) metal cobre.

15.22 Identifique os produtos e escreva a equação balanceada da reação do hidrogênio com (a) nitrogênio; (b) flúor; (c) césio; (d) íons cobre(II).

15.23 A entalpia de dissociação das ligações hidrogênio, ΔH_{L-H}, é uma medida de sua força. Explique as tendências observadas nos dados das seguintes substâncias puras, medidos em fase gás:

Substância	NH_3	H_2O	HF
ΔH_{L-H} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	17	25	29

15.24 O ácido metanoico, HCOOH, forma dímeros na fase gás. Proponha uma explicação para este comportamento.

Grupo 1: Metais alcalinos

15.25 Explique por que o lítio difere dos outros elementos do Grupo 1 em suas propriedades físicas e químicas. Dê dois exemplos para apoiar sua explicação.

15.26 (a) Escreva a configuração dos elétrons de valência dos átomos dos metais alcalinos. (b) Explique, em termos da configuração eletrônica, das energias de ionização e da hidratação de seus íons, por que os metais alcalinos são agentes redutores fortes.

15.27 Escreva a equação química da reação entre (a) sódio e oxigênio; (b) lítio e nitrogênio; (c) sódio e água; (d) superóxido de potássio e água.

15.28 Escreva a equação química da reação entre (a) césio e oxigênio (o césio reage de forma semelhante à do potássio); (b) óxido de sódio e água; (c) lítio e ácido clorídrico; (d) césio e iodo.

Grupo 2: Metais alcalino-terrosos

15.29 Escreva a equação da reação entre o magnésio e a água quente.

15.30 Escreva a equação da reação entre o metal bário e o gás hidrogênio.

15.31 CaO e BaO são, às vezes, usados como agentes secantes de solventes orgânicos, como a piridina, C_5H_5N. O agente secante e o produto da reação de secagem são insolúveis em solventes orgânicos. (a) Escreva a equação química balanceada que corresponde à reação da secagem do solvente. (b) Determine, no caso do CaO, a energia livre de Gibbs padrão da reação de secagem.

15.32 Alumínio e berílio têm uma relação diagonal. Compare as equações químicas da reação do alumínio com hidróxido de sódio em água e a reação do berílio com hidróxido de sódio em água.

15.33 Prediga os produtos de cada uma das seguintes reações e balanceie as equações:

(a) $Mg(OH)_2 + HCl(aq) \longrightarrow$

(b) $Ca(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(c) $BaCO_3(s) \longrightarrow$

15.34 Prediga os produtos de cada uma das seguintes reações e balanceie as equações:
(a) $Mg(s) + Br_2(l) \longrightarrow$
(b) $BaO(s) + Al(s) \longrightarrow$
(c) $CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow$

15.35 (a) Escreva as estruturas de Lewis do $BeCl_2$ e do $MgCl_2$. Como a estrutura do $BeCl_2$ difere da do $MgCl_2$? (b) Diga qual é o ângulo esperado para a ligação Cl—Be—Cl. (c) Que orbitais híbridos são usados na ligação no $BeCl_2$?

15.36 O $BeCl_2$ existe, na fase gás, como um dímero que forma pontes cloro-átomo como as do dímero do $AlCl_3$. Desenhe a estrutura de Lewis do dímero do $BeCl_2$ e diga quais são as cargas formais dos átomos.

Grupo 13/III: A família do boro

15.37 Escreva a equação balanceada da preparação industrial do alumínio a partir de seu óxido.

15.38 Escreva a equação balanceada da preparação industrial do boro impuro.

15.39 Complete e balanceie as seguintes equações simplificadas:
(a) $B_2O_3(s) + Mg(l) \longrightarrow$
(b) $Al(s) + Cl_2(g) \longrightarrow$
(c) $Al(s) + O_2(g) \longrightarrow$

15.40 Complete e balanceie as seguintes equações simplificadas:
(a) $Al_2O_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow$
(b) $Al_2O_3(s) + H_3O^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow$
(c) $B(s) + NH_3(g) \longrightarrow$

15.41 Sugira uma estrutura de Lewis para B_4H_{10} e diga quais são as cargas formais dos átomos. *Sugestão:* Existem quatro pontes B—H—B.

15.42 Pode-se obter a molécula diatômica BF pela reação entre BF_3 e B, em temperatura alta e pressão baixa. (a) Determine a configuração eletrônica da molécula em termos dos orbitais moleculares ocupados e calcule a ordem da ligação. (b) CO é isoeletrônico com BF. Qual é a diferença entre os orbitais moleculares das duas moléculas?

15.43 Muitos compostos de gálio têm estruturas semelhantes às dos compostos de alumínio e boro correspondentes. Desenhe a estrutura de Lewis e descreva a forma do $GaBr_4^-$.

15.44 Muitos compostos de gálio têm estruturas semelhantes às dos compostos de alumínio e boro correspondentes. Desenhe a estrutura de Lewis e descreva a forma do Ga_2Cl_6.

Grupo 14/IV: Família do carbono

15.45 Descreva as fontes de silício e escreva as equações balanceadas das três etapas da preparação industrial do silício.

15.46 Explique por que o tamanho dos átomos de silício não permite que o silício tenha uma estrutura análoga à da grafita.

15.47 Identifique o número de oxidação do germânio nos seguintes compostos e íons: (a) GeO_4^{4-}; (b) $K_4Ge_4Te_{10}$; (c) Ca_2GeO_4.

15.48 Identifique o número de oxidação do estanho nos seguintes compostos e íons: (a) $Sn_3(OH)_4^{2+}$; (b) K_2SnO_3; (c) $K_2Sn_2O_3$.

15.49 Balanceie as seguintes equações simplificadas e classifique-as como ácido-base ou redox:
(a) $MgC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Mg(OH)_2(s)$
(b) $Pb(NO_3)_2(s) \longrightarrow PbO(s) + NO_2(g) + O_2(g)$

15.50 Balanceie as seguintes equações simplificadas e classifique-as como ácido-base ou redox:
(a) $CH_4(g) + S_8(s) \longrightarrow CS_2(l) + H_2S(g)$
(b) $Sn(s) + KOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow K_2Sn(OH)_6(aq) + H_2(g)$

15.51 Determine os valores de ΔH_r°, ΔS_r° e ΔG_r° da produção de silício de alta pureza pela reação $SiO_2(s) + 2\ C(s, grafita) \longrightarrow Si(s) + 2\ CO(g)$, em 25°C, e estime a temperatura na qual a constante de equilíbrio torna-se maior do que 1.

15.52 Determine os valores de ΔH_r°, ΔS_r° e ΔG_r° da reação $2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$, em 25°C, e estime a temperatura na qual a constante de equilíbrio torna-se menor do que 1.

Grupo 15/V

15.53 Nos compostos que forma, o nitrogênio pode ser encontrado com números de oxidação na faixa −3 a +5. Dê um exemplo de composto ou íon de nitrogênio para cada um dos números de oxidação inteiros possíveis.

15.54 Dê o número de oxidação do fósforo em (a) fósforo branco; (b) fósforo vermelho; (c) fosfina, PH_3; (d) difosfina, P_2H_4; (e) PCl_3; (f) PF_5; (g) íon fosfato, PO_4^{3-}; (h) íon hidrogenofosfito, HPO_3^{2-}.

15.55 A ureia, $CO(NH_2)_2$, reage com água para formar carbonato de amônio. Escreva a equação química e calcule a massa de carbonato de amônio que pode ser obtida a partir de 4,0 kg de ureia.

15.56 (a) O ácido nitroso reage com hidrazina em solução ácida para formar o ácido hidrazoico, HN_3. Escreva a equação química e determine a massa de ácido hidrazoico que pode ser produzido a partir de 15,0 g de hidrazina. (b) Sugira um método para preparar a azida de sódio, NaN_3. (c) A produção do ácido hidrazoico é o resultado da oxidação ou da redução da hidrazina?

15.57 A azida de chumbo, $Pb(N_3)_2$, é usada como detonador. (a) Que volume de nitrogênio em condições normais (1 atm, 0°C) 1,5 g de azoteto de chumbo produzem quando se decompõem no metal chumbo e no gás nitrogênio? (b) 1,5 g de azida de mercúrio(II), $Hg(N_3)_2$, que é também usada como detonador, produziriam um volume maior ou menor de gás, sabendo que os produtos da decomposição são o metal mercúrio e o gás nitrogênio? (c) As azidas de metal são, em geral, explosivos potentes. Por quê?

15.58 A azida de sódio é usada para inflar os balões de gás de segurança em automóveis. Que massa de azida de sódio sólida é necessária para formar 100. L de $N_2(g)$, em 1,5 atm e 20°C?

15.59 Os anidridos ácidos de nitrogênio comuns são N_2O, N_2O_3 e N_2O_5. Escreva as fórmulas dos ácidos correspondentes e as equações químicas da formação dos ácidos pela reação dos anidridos com água.

15.60 Os anidridos ácidos de fósforo comuns são P_4O_6 e P_4O_{10}. Escreva as fórmulas dos ácidos correspondentes e as equações químicas para a formação dos ácidos pela reação dos anidridos com água.

15.61 O ponto de ebulição normal do NH_3 é −33°C e o do NF_3, que tem massa molar maior, é −129°C. Explique a diferença.

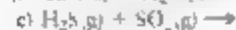
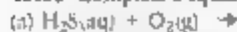
15.62 Explique por que NH_3 é uma base de Brønsted fraca em água e o NF_3 não mostra sinais de basicidade.

Grupo 16/VI

15.63 Escreva equações para (a) a queima do lítio em oxigênio; (b) a reação do metal sódio com água; (c) a reação do gás flúor com água; (d) a oxidação de água no anodo de uma célula eletrolítica.

15.64 Escreva equações para a reação de (a) óxido de sódio com água, (b) peróxido de sódio com água; (c) dióxido de enxofre com água, (d) dióxido de enxofre com oxigênio na presença do catalisador pentóxido de vanádio.

15.65 Complete e equilibre as seguintes equações simplificadas:
(a) $H_2S(aq) + O_2(g) \longrightarrow$
(b) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(c) $H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow$

15.66 Complete e equilibre as seguintes equações simplificadas:
(a) $FeS(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(b) $H_2(g) + S_8(s) \longrightarrow$
(c) $Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow$

15.67 Explique, a partir da estrutura, porque o momento de dipolo da molécula de NH_3 é menor do que o da molécula de H_2O.

15.68 Explique, a partir da estrutura, porque a água e o peróxido de hidrogênio têm propriedades físicas semelhantes porém propriedades químicas diferentes.

15.69 (a) Escreva a estrutura de Lewis do H_2O_2 e prediga o ângulo aproximado da ligação H—O—O. Quais dos seguintes íons seriam oxidados por peróxido de hidrogênio em meio ácido: (b) Cu^+; (c) Mn^{2+}, (d) Ag^+, (e) F^-?

15.70 (a) Escreva a estrutura de Lewis do oleum, $(HO)_2OSOSO(OH)_2$, preparado pelo tratamento do ácido sulfúrico com SO_3. (b) Determine as cargas formais dos átomos de enxofre e oxigênio. (c) Qual é o número de oxidação do enxofre nesse composto?

15.71 Se 2,00 g de peróxido de sódio forem dissolvidos para formar 200. mL de uma solução em água, qual será o pH da solução? Para H_2O_2, $K_{a1} = 1,8 \times 10^{-12}$ e K_{a2} é desprezível.

15.72 Qual é o pH de uma solução 0,040 M de NaSH(aq)?

15.73 Descreva a tendência da acidez dos compostos binários de hidrogênio dos elementos do Grupo 16/VI e explique-a em termos da energia da ligação.

15.74 Os possíveis produtos do tratamento do sulfeto de chumbo(II) com peróxido de hidrogênio são óxido de chumbo(IV) e dióxido de enxofre ou, então, sulfato de chumbo(II). (a) Escreva as equações balanceadas das duas reações. (b) Use os dados disponíveis no Apêndice 2A para determinar qual é a reação mais provável.

Grupo 17/VII

15.75 Identifique o número de oxidação dos átomos de halogênio em (a) ácido hipoiodoso; (b) ClO_2; (c) heptóxido de dicloro; (d) $NaIO_4$.

15.76 Identifique o número de oxidação dos átomos de halogênio em (a) heptafluoreto de iodo; (b) periodato de sódio; (c) ácido hipobromoso; (d) clorito de sódio.

15.77 Escreva as equações químicas balanceadas de (a) a decomposição térmica de clorato de potássio na ausência de catalisador; (b) a reação de bromo com água; (c) a reação entre cloreto de sódio e ácido sulfúrico concentrado. (d) Identifique cada reação como uma reação ácido-base de Brønsted, ácido-base de Lewis ou redox.

15.78 Escreva as equações químicas balanceadas da reação do cloro com água em (a) uma solução neutra, (b) uma solução básica diluída; (c) uma solução básica concentrada. (d) Mostre que cada uma delas é uma reação de desproporcionação.

15.79 (a) Arrange os oxoácidos de cloro na ordem crescente de poder oxidante. (b) Sugira uma interpretação da ordem proposta em termos de números de oxidação.

15.80 (a) Arrange os ácidos hipo-halogenosos na ordem crescente de poder oxidante. (b) Sugira uma interpretação da ordem proposta em termos das eletronegatividades.

15.81 Escreva as estruturas de Lewis de Cl_2O. Prediga a forma da molécula e estime o ângulo de ligação Cl—O—Cl.

15.82 Escreva a estrutura de Lewis do BrF_3. Qual é a hibridação do átomo de bromo na molécula?

15.83 Explique por que os seguintes inter-halogênios não são estáveis: (a) ICl_8; (b) IF_2; (c) $ClBr_3$.

15.84 Cloro pode ser encontrado na forma dos seguintes oxoânions: ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- e ClO_4^- em muitos almoxarifados de química. O flúor, porém, não forma oxoânions estáveis e o iodo nunca é encontrado como IO_4^-. Explique essas observações.

15.85 O inter-halogênio IF_x só pode ser feito por vias indiretas. Por exemplo, o gás difluoreto de xenônio pode reagir com o gás iodo para produzir IF_x e o gás xenônio. Em um experimento, o difluoreto de xenônio foi colocado em um reator rígido e a pressão, aumentada até 3,6 atm. O vapor de iodo foi então introduzido até que a pressão total alcançou 7,2 atm. A reação prosseguiu em temperatura constante e todo o IF_x formado solidificou. A pressão final no reator, devido ao xenônio e ao gás iodo, foi 6,0 atm. (a) Qual é a fórmula do inter-halogênio? (b) Escreva a equação química de sua formação.

15.86 O inter-halogênio ClF_x tem sido usado como combustível de foguete. Ele reage com hidrazina para formar os gases fluoreto de hidrogênio, nitrogênio e cloro. Em um estudo dessa reação, o gás ClF_x foi colocado em um reator rígido e a pressão, aumentada até 1,2 atm. O gás hidrazina foi então introduzido até que a pressão total alcançou 3,0 atm. A reação prosseguiu em temperatura constante até completar-se. A pressão final no reator foi 6,0 atm, incluindo 0,9 atm devido ao excesso de hidrazina. (a) Qual é a fórmula do inter-halogênio? (b) Escreva a equação química de sua reação com hidrazina.

15.87 Use os dados do Apêndice 2B para determinar se o gás cloro oxida Mn^{2+} para formar o íon permanganato em uma solução ácida.

15.88 (a) Use os dados do Apêndice 2B para determinar qual é o oxidante mais forte, ozônio ou flúor. (b) Será que sua resposta dependeria do meio ser ácido ou básico?

15.89 A concentração de íons F^- pode ser medida pela adição de excesso de uma solução de cloreto de chumbo(II) e a obtenção do peso do precipitado de cloro-fluoreto de chumbo(II) (PbClF). Calcule a concentração molar dos íons F^- em 25,00 mL de uma solução que produz 0,765 g de um precipitado de cloro-fluoreto de chumbo.

15.90 Suponha que 25,00 mL de uma solução de iodo em água foram titulados com uma solução 0,0250 M de $Na_2S_2O_3(aq)$, usando amido como indicador. A cor azul do complexo iodo-amido desapareceu quando 27,65 mL da solução de tiossulfato foi adicionada. Qual era a concentração molar de I_2 na solução original? A reação de titulação é $I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

15.91 Calcule o calor liberado quando perclorato de amônio (1,00 kg) reage com pó de alumínio (1,00 kg) como combustível de foguete: $3\,NH_4ClO_4(s) + 3\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 6\,H_2O(g) + 3\,NO(g)$

15.92 (a) Use dados dos apêndices para calcular a energia livre de Gibbs padrão da reação $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + HCl(aq)$ em 298 K. (b) Qual é a constante de equilíbrio do processo?

Grupo 18/VIII

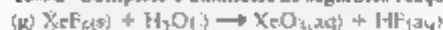
15.93 Quais são as fontes de produção de hélio e argônio?

15.94 Quais são as fontes de produção de criptônio e xenônio?

15.95 Determine o número de oxidação dos gases nobres em (a) KrF_2; (b) XeF_6; (c) KrF_4; (d) XeO_6^{4-}

15.96 Determine o número de oxidação dos gases nobres em (a) XeO_3; (b) XeO_6^{4-}; (c) XeF_2; (d) $HXeO_4^-$.

15.97 O tetrafluoreto de xenônio é um agente oxidante poderoso. Em uma solução ácida, ele se reduz a xenônio. Escreva a meia-reação correspondente.

15.98 Complete e balanceie as seguintes reações:
(a) $XeF_6(s) + H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(aq) + HF(aq)$
(b) $Pt(s) + XeF_4(s) \longrightarrow$
[illegible]

15.99 Prediga a acidez relativa de H_2XeO_4 e H_4XeO_6. Explique suas conclusões.

15.100 Prediga o poder oxidante relativo de H_2XeO_4 e H_4XeO_6. Explique suas conclusões.

Exercícios integrados

15.101 (a) Use programas para lançar em gráfico o potencial padrão em função do número atômico dos elementos dos Grupos 1 e 2 (use o Apêndice 2B para obter os dados). (b) Que generalizações podem ser deduzidas desse gráfico?

15.102 Use programas e dados do Apêndice 2B para lançar em gráfico a energia de ionização em função do potencial padrão dos elementos dos Grupos 1 e 2. Que generalizações podem ser deduzidas desse gráfico?

15.103 Existe algum suporte químico para o ponto de vista de que o hidrogênio pode ser considerado um membro do Grupo 1? Seria melhor considerar o hidrogênio membro do Grupo 17/VII? Apresente uma evidência para cada ponto de vista.

15.104 Que justificativa existe para considerar o íon amônio como o análogo de um cátion de metal do Grupo 1? Considere as propriedades como a solubilidade, a carga e o raio. O raio do íon NH_4^+ é 151 pm.

15.105 O hidrogênio queima em uma atmosfera de bromo para produzir ácido bromídrico. Se 135 mL de gás H_2, em 273 K e 1,00 atm, combinam-se com uma quantidade estequiométrica de bromo e o ácido bromídrico resultante é dissolvido para formar 225 mL de solução em água, qual é a concentração molar da solução de ácido bromídrico resultante?

15.106 Os hidretos salinos reagem rapidamente com água. Eles também reagem de modo semelhante com a amônia. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação de CaH_2 com amônia líquida. (b) Seria melhor classificar essa reação como uma reação redox, ácido-base de Brønsted ou ácido-base de Lewis? Explique sua resposta.

15.107 Só ocorre absorção de radiação infravermelha se ocorre mudança do momento de dipolo da molécula durante a vibração. Quais dos seguintes gases encontrados na atmosfera podem absorver energia na região do infravermelho e, portanto, funcionar como gases do efeito estufa: (a) CO_2; (b) NH_3; (c) CF_4; (d) O_2; (e) Ar? Explique seu raciocínio. Veja o Quadro 15.1

15.108 O dióxido de carbono absorve energia no infravermelho nos movimentos de deformação angular e linear, que são acompanhados pela mudança do momento de dipolo (originalmente zero). Quais das transições mostradas na Fig. 2b da Técnica Principal 1, que segue o Capítulo 2, pode absorver radiação infravermelha? Explique seu raciocínio. Veja o Quadro 15.1

15.109 O metanol, CH_3OH, é um combustível líquido de queima limpa que está sendo desenvolvido como um substituto da gasolina. Calcule o rendimento teórico em quilogramas de CO_2 produzidos na combustão de 1,00 L de metanol (densidade 0,791 $g \cdot cm^{-3}$) e compare-o com os 2,16 kg de CO_2 gerados na combustão de 1,00 L de octano. Qual dos dois combustíveis contribui com mais CO_2 por litro para a atmosfera quando queimado? Que outros fatores você levaria em consideração ao decidir qual dos dois combustíveis usar? Veja o Quadro 15.1

15.110 A entalpia padrão de formação de $SiCl_4(g)$ é $-662{,}75$ $kJ \cdot mol^{-1}$ e sua entropia molar padrão é $+330{,}86$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Calcule a temperatura na qual a redução do $SiCl_4(g)$ a $Si(s)$ e $HCl(g)$ com gás hidrogênio torna-se espontânea.

15.111 (a) Examine as estruturas do diborano, B_2H_6, e do Al_2Cl_6. Compare as ligações dos dois compostos. No que elas são semelhantes? (b) Quais são as diferenças, se houver alguma, entre os tipos de ligação formados? (c) Qual é a hibridação do elemento do Grupo 13/III? (d) Será que as moléculas são planares? Se não forem, descreva suas formas.

15.112 (a) Desenhe a estrutura de Lewis e diga qual é o esquema de hibridação dos átomos da molécula de P_4. (b) Explique por que acredita-se que as ligações dessa molécula sofrem tensão.

15.113 Como os elementos, as moléculas têm energias de ionização. (a) Defina a energia de ionização de uma molécula. (b) Prediga que composto tem energia de ionização maior: $SiCl_4$ ou SiI_4. Justifique sua predição.

15.114 Espécies isoeletrônicas têm o mesmo número de elétrons. (a) Divida as seguintes espécies em dois grupos isoeletrônicos: CN^-, N_2, NO_2^+, C_2^{2-}, O_3. Que espécie em cada grupo é provavelmente (b) a base de Lewis mais forte; (c) o agente redutor mais forte?

15.115 Espécies isoeletrônicas têm o mesmo número de elétrons. (a) Divida as seguintes espécies em dois grupos isoeletrônicos: NH_3, NO, NO_2^-, N_2O, H_3O^+, O_2^+. Que espécie em cada grupo é provavelmente (b) o ácido de Lewis mais forte; (c) o agente oxidante mais forte?

15.116 O estado fundamental de O_2 tem dois elétrons π^* desemparelhados com spins paralelos. Existem dois estados excitados de baixa energia. O estado A tem os dois elétrons π^* com os spins antiparalelos em orbitais diferentes. O estado B tem os dois elétrons π^* emparelhados no mesmo orbital. (a) As energias dos estados excitados estão 94,72 $kJ \cdot mol^{-1}$ e 157,85 $kJ \cdot mol^{-1}$ acima do estado fundamental. Que estado corresponde a que energia de excitação? (b) Qual é o comprimento de onda da radiação absorvida na transição do estado fundamental ao primeiro estado excitado?

15.117 O ácido tiossulfúrico, $H_2S_2O_3$, tem estrutura semelhante à do ácido sulfúrico, exceto que um átomo de oxigênio terminal foi substituído por um átomo de S. Que diferenças você espera nas propriedades físicas e químicas dos dois ácidos?

15.118 A concentração dos íons Cl^- pode ser medida gravimetricamente pela precipitação do cloreto de prata, com nitrato de prata como reagente de precipitação, na presença de ácido nítrico diluído. O precipitado branco é filtrado e sua massa é determinada. (a) Calcule a concentração do íon Cl^- em 50,00 mL de uma

solução que produziu um precipitado de cloreto de prata de massa 1,972 g. (b) Por que o método não é apropriado para medir a concentração de íons fluoreto?

15.119 Os fluoretos de xenônio são usados como agentes de fluoração de compostos orgânicos e inorgânicos. O tetrafluoreto de xenônio reage com tetrafluoreto de enxofre para produzir o hexafluoreto de enxofre. Que massa de hexafluoreto de enxofre pode ser produzida a partir de 330,0 g de tetrafluoreto de xenônio e 250,0 g de tetrafluoreto de enxofre?

15.120 (a) Quando Xe e Pt são tratados com gás flúor sob pressão, em 200°C, o sólido iônico $XeF_5^+PtF_6^-$ se forma. Escreva a estrutura de Lewis de XeF_5^+ e use a teoria VSEPR para predizer sua forma. (b) Quando duas moléculas de XeF_2 reagem com uma molécula de AsF_5, o composto resultante tem a fórmula $Xe_2F_3^+AsF_6^-$. Prediga a estrutura do íon $Xe_2F_3^+$.

15.121 (a) Examine as substâncias mostradas nas partes (a), (c) e (d) da segunda ilustração do Quadro 15.2. (b) Em qual dessas três partes da figura será mais forte a interação? (c) Em qual será mais fraca?

15.122 O Capítulo 15 foi organizado em grupos. Discuta se seria útil organizar os elementos de acordo com o período e dê exemplos das tendências úteis que poderiam ser reveladas por esse caminho.

15.123 O íon azida tem raio iônico 148 pm e forma muitos compostos iônicos e covalentes semelhantes aos dos halogenetos. (a) Escreva a fórmula de Lewis do íon azida e prediga o ângulo de ligação N—N—N. (b) Com base no raio iônico, onde, no Grupo 17/VII, você colocaria o íon azida? (c) Compare a acidez do ácido hidrazoico com a dos ácidos halogenídricos e explique as diferenças (para HN_3, $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$). (d) Escreva as fórmulas de três azidas iônicas ou covalentes.

15.124 A concentração do íon nitrato em uma solução básica pode ser determinada pela seguinte sequência de etapas. Uma amostra de 25,00 mL de água de um poço rural contaminada com NO_3^-(aq) foi tratada em meio básico com excesso do metal zinco, que reduz o íon nitrato a uma solução de amônia em água. O gás amônia produzido passou por 50,00 mL de uma solução $2,50 \times 10^{-2}$ M de HCl(aq). O HCl(aq) que não reagiu foi titulado até o ponto estequiométrico com 28,22 mL de uma solução $1,50 \times 10^{-2}$ M de NaOH(aq). (a) Escreva as equações químicas balanceadas das três reações. (b) Qual é a concentração molar do íon nitrato da água do poço?

15.125 Explique a observação de que a solubilidade em água geralmente aumenta de cloro para iodo em halogenetos iônicos com baixo caráter covalente (como os halogenetos de potássio), mas decresce de cloro para iodo em halogenetos iônicos em que as ligações são significativamente covalentes (como os halogenetos de prata).

15.126 Explique a observação de que os pontos de fusão e ebulição geralmente diminuem de fluoreto para iodeto em halogenetos iônicos, mas aumentam de fluoreto para iodeto em halogenetos moleculares.

15.127 (a) O íon nitrosila, NO^+, é isoeletrônico com N_2 e tem dois elétrons a menos do que o O_2. O íon é estável e pode ser adquirido na forma dos sais hexafluoro-fosfato (PF_6^-) ou tetrafluoro-borato (BF_4^-). Desenhe seu diagrama de orbitais moleculares e compare-o com os de N_2 e O_2. (b) NO^+ é diamagnético. Será que com essa informação poderíamos dizer qual dos orbitais, σ_{2p} ou π_{2p}, tem energia maior?

15.128 (a) Desenhe o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares de O_2. Use o diagrama para determinar a ordem de ligação e as propriedades magnéticas de O_2. (b) Que propriedade molecular do oxigênio é explicada por esse diagrama de orbitais moleculares, mas não pela estrutura de Lewis? (c) Descreva a natureza do orbital molecular ocupado de mais alta energia. Ele é ligante, antiligante ou não ligante? (d) Prediga a ordem de ligação e as propriedades magnéticas do íon peróxido e do íon superóxido na base da teoria dos orbitais moleculares.

Ligações com a química

15.129 O gás NO é liberado na estratosfera por motores a jato. Como ele pode contribuir para a destruição do ozônio estratosférico, sua concentração é monitorada de perto. Uma técnica usada é medir a quimioluminescência da reação $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2^*(g) + O_2(g)$. O asterisco indica que NO_2 é produzido no estado excitado. A molécula de NO_2 excitada emite luz vermelha ao retornar ao estado fundamental. Como NO e NO_2 podem estar presentes na amostra de ar, parte da amostra é exposta a um agente redutor que converte todo o NO_2 a NO. Duas amostras são, então, analisadas, o ar da amostra original não reduzida e o ar da amostra reduzida. A concentração de NO_2 no ar é a diferença entre as duas medidas. Em um experimento, duas amostras foram obtidas, uma de uma nuvem e a outra de ar claro. As seguintes medidas foram obtidas 9 km acima do Oceano Pacífico (ppt significa partes por trilhão, de moléculas):

	Amostra não reduzida	Amostra reduzida
Nuvem:	860 ppt	1110 ppt
Ar claro:	480 ppt	740 ppt

(a) Determine as concentrações (em ppt) de NO e NO_2 em cada amostra de ar.

(b) Em que parte da atmosfera a concentração de NO é maior?

(c) Explique a diferença, levando em conta outras fontes de NO na atmosfera, além dos aviões.

(d) Algumas das moléculas liberadas pelos motores a jato reagem com o radical hidroxila, ·OH. Escreva a estrutura de Lewis do produto mais provável e dê seu nome.

(e) O produto da reação em (d) pode ser mais estável do que NO? Explique seu raciocínio.

(f) Na estratosfera, NO catalisa a conversão de O_3 em O_2 em uma reação de duas etapas com o intermediário NO_2. A equação total da reação é $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$ e a lei de velocidade é Velocidade $= k[NO][O_3]$. Escreva um mecanismo em duas etapas aceitável para a reação, indicando qual é a etapa lenta.

(g) Em −30°C, temperatura do ar em que as amostras foram retiradas, a constante de velocidade da reação da parte (f) é 6×10^{-15} cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. Se a concentração de ozônio do ar do qual a amostra de NO no ar claro foi obtida era 4×10^{12} moléculas·cm⁻³ e a pressão total do ar era 220 mbar, em que velocidade o ozônio estava sendo destruído no ar em −30°C?

Os Elementos do Bloco d

Quais são as ideias importantes? As propriedades dos metais do bloco d são governadas pela disponibilidade dos orbitais d, sua valência variável e sua capacidade de agir como ácidos de Lewis. Por isso, os metais do bloco d formam uma grande variedade de complexos.

Por que precisamos estudar este assunto? Os metais do bloco d são os responsáveis pelo trabalho pesado da Tabela Periódica. O ferro e o cobre ajudaram a civilização a sair da Idade da Pedra e continuam a ser nossos metais industriais mais importantes. Outros membros do bloco incluem os metais das novas tecnologias, como o titânio na indústria aeroespacial e o vanádio nos catalisadores da indústria petroquímica. Os metais preciosos — prata, platina e ouro — são apreciados não apenas por sua aparência, raridade e durabilidade, mas também por sua utilidade. Os compostos do bloco d dão cor às tintas, transformam a luz solar em eletricidade, servem como agentes oxidantes poderosos e são a base para alguns tratamentos do câncer.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo utiliza muitos conceitos introduzidos nos capítulos precedentes. Em particular, usa as configurações eletrônicas dos átomos e íons (Seções 1.13 e 2.1) e a classificação das espécies como ácidos e bases de Lewis (Seção 10.2). A teoria dos orbitais moleculares (Seções 3.8-3.12) desempenha um papel importante no desenvolvimento da Seção 16.12.

A Revolução Industrial, que transformou o passado, desenvolveu-se graças ao aço, uma liga de ferro usada nas construções e nos transportes. Outros metais do bloco d, na forma dos elementos e de seus compostos, estão transformando nosso presente. O cobre, por exemplo, é componente essencial de alguns supercondutores. Os metais do bloco d também ajudarão a modelar nosso futuro. Por exemplo, o vanádio e a platina são usados no desenvolvimento de catalisadores que reduzem a poluição e nos esforços para transformar o hidrogênio em um combustível prático e econômico.

Os compostos do bloco d têm grande variedade de propriedades interessantes. Alguns são fundamentais para a vida. O ferro é um componente essencial do sangue dos mamíferos. Compostos de cobalto, molibdênio e zinco são encontrados nas vitaminas e enzimas essenciais. Outros compostos simplesmente tornam a vida mais interessante. As belas cores dos vidros azul-cobalto, os verdes e azuis brilhantes das cerâmicas cozidas, e muitos pigmentos usados pelos artistas vêm de compostos do bloco d.

Começaremos este capítulo por um resumo das principais tendências periódicas dos elementos do bloco d e seus compostos. Depois, descreveremos algumas das propriedades e reações importantes de alguns elementos selecionados. Os metais do bloco d formam grande variedade de complexos e na segunda parte do capítulo descreveremos suas estruturas e as duas principais teorias que descrevem suas ligações. Algumas contribuições dos elementos do bloco d a alguns materiais modernos importantes já foram descritas no Capítulo 6.

ELEMENTOS DO BLOCO d E SEUS COMPOSTOS

Os elementos dos Grupos 3 a 11 são chamados de *metais de transição*, porque representam a transição entre os metais muito reativos do bloco s e os metais menos reativos do Grupo 12 e do bloco p (Fig. 16.1). Observe que os metais de transição não incluem todos os metais do bloco d. Os elementos do Grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio) não são normalmente considerados metais de transição. Como seus orbitais d estão completos e, exceto em raras circunstâncias, não participam de ligações, as propriedades dos elementos do Grupo 12 estão mais próximas das dos metais do grupo principal do que dos metais de transição. Depois da terceira linha do bloco d, seguindo o lantânio, os sete orbitais 4f começam a ser

FIGURA 16.1 Os retângulos de cor laranja identificam os elementos do bloco d da Tabela Periódica. Observe que o bloco f que inclui os metais de transição internos interpõe-se nos Períodos 6 e 7, como indicado pela barra púrpura. O bloco f pode começar em Ce e Th ou em La e Ac, como mostramos aqui, mas sempre contém 14 elementos. A barra horizontal cinzenta indica os grupos que contêm os metais de transição, Grupos 3–11.

Algumas tabelas periódicas chamam os elementos La-Yb de bloco f. Neste livro, os elementos Ce-Lu formam o bloco f para seguir as convenções da IUPAC.

ocupados, e os lantanoides (as "terras raras", conhecidas comumente como lantanídeos) retardam o preenchimento do Período 6. Esses elementos, juntamente com os actinoides (comumente chamados de actinídeos), a série análoga do Período 7, são, às vezes, chamados de *metais de transição interna*.

Transições eletrônicas envolvendo a subcamada d incompleta são responsáveis pela coloração variada dos compostos dos elementos do bloco d. Além disso, muitos compostos de metais d são paramagnéticos (veja o Quadro 3.2). Um dos desafios que encontraremos neste capítulo é construir um modelo de ligação que explique a cor e o magnetismo de uma maneira unificada. Em primeiro lugar, entretanto, temos de considerar as propriedades físicas e químicas dos elementos.

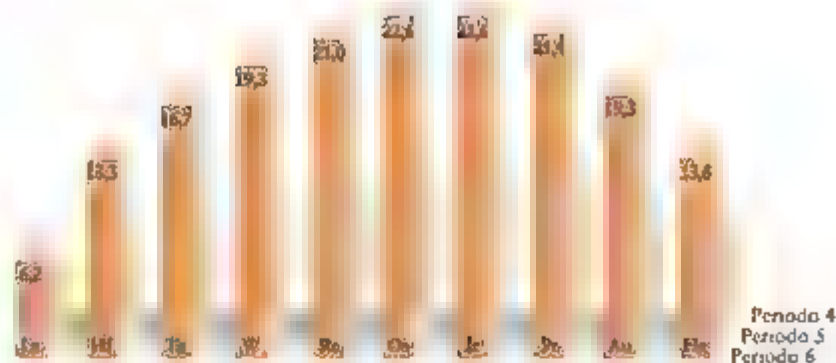
16.1 Tendências das propriedades físicas

As configurações eletrônicas do estado fundamental dos átomos dos elementos do bloco d diferem principalmente na ocupação dos orbitais $(n - 1)$d. De acordo com as regras do princípio da construção, esses orbitais são os últimos a serem ocupados. Entretanto, quando isso acontece sua energia passa a ser ligeiramente menor do que a dos orbitais externos *ns*. Como existem cinco orbitais d em uma dada camada e cada um pode acomodar até dois elétrons, existem 10 elementos em cada linha do bloco d. As diferenças de configuração eletrônica entre os metais do bloco d estão principalmente na ocupação desses orbitais d internos; logo, as propriedades físicas tendem a ser muito semelhantes.

Todos os elementos do bloco d são metais. Em sua maior parte, esses "metais d" são bons condutores elétricos. De fato, a prata é o melhor condutor elétrico dentre todos os elementos, na temperatura normal. Os metais do bloco d, em sua maior parte, são maleáveis, dúcteis, lustrosos e de cor cinza-prateada. Os pontos de fusão e de ebulição são, geralmente, mais altos do que os dos elementos dos grupos principais. Existem poucas exceções notáveis: o cobre é marrom-avermelhado, o ouro é amarelo, e o mercúrio tem ponto de fusão tão baixo que é líquido, na temperatura normal.

As formas dos orbitais d afetam as propriedades dos elementos do bloco d de duas maneiras (veja a Fig. 1.37):

- Os lobos de dois orbitais d do mesmo átomo ocupam regiões notadamente diferentes do espaço. Como elas estão relativamente distantes, os elétrons de diferentes orbitais d repelem-se muito pouco.

FIGURA 16.5 Densidades (em gramas por centímetro cúbico, $g \cdot cm^{-3}$) dos metais d, em 25°C. A contração lantanídica tem efeito pronunciado sobre as densidades dos elementos do Período 6 (linha da frente na ilustração), que estão entre os elementos mais densos.

A maior parte dos elementos do bloco d tem mais de um estado de oxidação comum (Fig. 16.6). A distribuição dos estados de oxidação é desanimadora quando se olha o conjunto pela primeira vez, mas ao examinar a figura podemos ver dois padrões:

1 Os elementos próximos do centro de cada linha têm a maior faixa de estados de oxidação.

Exceto o mercúrio, os elementos do final de cada linha do bloco d só ocorrem em um estado de oxidação, além do zero. Todos os elementos de cada linha têm pelo menos dois estados de oxidação, e o manganês, no centro de sua linha, tem sete estados de oxidação.

2 Os elementos da segunda e da terceira linha do bloco podem atingir estados de oxidação mais altos do que os da primeira linha.

Observe que o rutênio e o ósmio têm todos os estados de oxidação possíveis e que mesmo o ouro e o mercúrio, que ficam quase no fim do bloco, podem ser encontrados em três estados de oxidação.

O padrão de estados de oxidação sublinha a variação das propriedades químicas dos elementos do bloco d. Um elemento em um alto estado de oxidação é facilmente reduzido e,

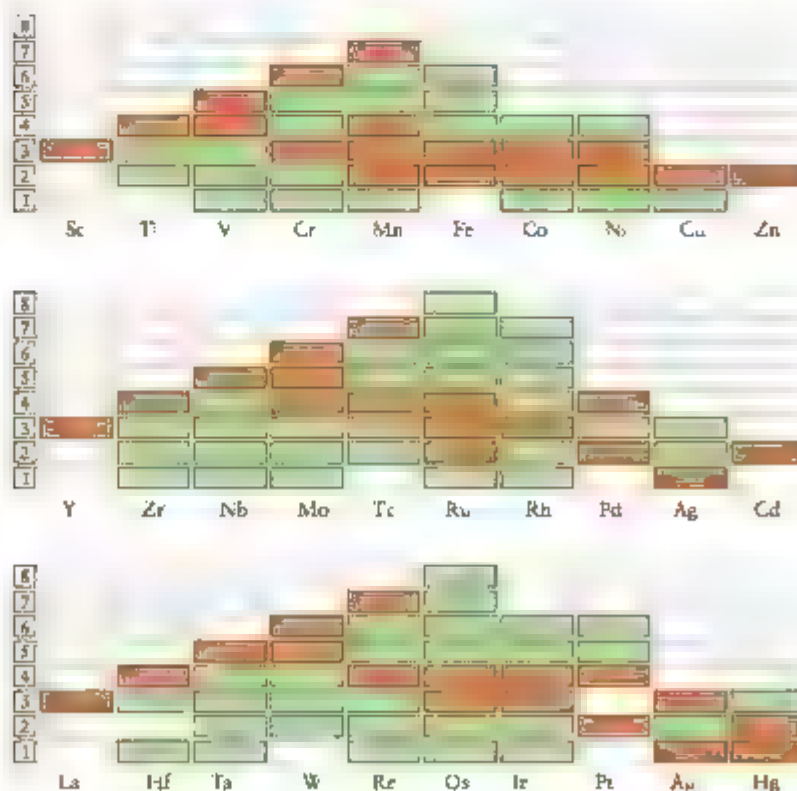



FIGURA 16.6 Números de oxidação dos elementos do bloco d. Os blocos cor de laranja marcam os números de oxidação comuns de cada elemento. Os blocos verdes marcam os outros estados conhecidos.

portanto, o composto tende a ser um bom agente oxidante. Por exemplo, o manganês tem estado de oxidação +7 no íon permanganato, MnO_4^-, e o íon é um bom agente oxidante, em solução ácida:

$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}51\ V$$

Compostos que contêm o elemento em estado de oxidação baixo, como o Cr^{2+}, são geralmente bons agentes redutores:

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(s) \qquad E^\circ = -0{,}41\ V$$

O padrão de estados de oxidação correlaciona-se bem com o padrão de comportamento ácido-base dos óxidos dos metais d. Embora a maior parte dos óxidos dos metais do bloco d seja básica, os óxidos de um dado elemento mostram um aumento do caráter ácido com o aumento do número de oxidação, como acontece com os oxoácidos (lembre-se da Seção 11.10). A família dos óxidos de crômio é um bom exemplo:

CrO	+2	básico
Cr_2O_3	+3	anfotérico
CrO_3	+6	ácido

O óxido de crômio(VI), CrO_3, é o anidrido do ácido crômico, H_2CrO_4, o ácido gerador dos cromatos. Nesse estado de oxidação elevado, o crômio é pobre em elétrons e os átomos de oxigênio a ele ligados estão menos aptos a compartilhar elétrons com um próton.

Os elementos do lado esquerdo do bloco d lembram os metais do bloco s, porque sua extração dos minerais é mais difícil do que a dos metais do lado direito. Realmente, se formos para o lado direito do bloco d e nos movermos da direita para a esquerda, encontraremos os elementos na ordem histórica aproximada do uso dos metais. Na extrema direita estão o cobre e o zinco, que foram os responsáveis pela Idade do Bronze. Quando os trabalhadores de metais descobriram como obter temperaturas elevadas, eles puderam reduzir o óxido de ferro e a Idade do Bronze foi sucedida pela Idade do Ferro. Os metais do lado esquerdo do bloco – o titânio, por exemplo – exigem condições tão extremas para sua extração – incluindo o uso de outros metais ativos ou eletrólise –, que só se tornaram amplamente disponíveis no século XX, quando essas técnicas foram desenvolvidas.

Teste 16.1A Preveja as tendências das energias de ionização dos metais do bloco d.

[*Resposta:* A energia de ionização cresce da esquerda para a direita na linha e decresce de cima para baixo no grupo.]

Teste 16.1B Seis dos metais do bloco d no Período 4 formam íons +3. Preveja as tendências dos raios desses íons.

A faixa dos estados de oxidação dos elementos do bloco d aumenta na direção do centro do bloco. Compostos nos quais os elementos do bloco d têm estados de oxidação elevados tendem a ser oxidantes. Aqueles que têm estados de oxidação baixos tendem a ser redutores. O caráter ácido dos óxidos cresce com o estado de oxidação do elemento.

ELEMENTOS SELECIONADOS: UMA INSPEÇÃO

Embora as propriedades físicas dos elementos do bloco d sejam muito semelhantes, suas propriedades químicas são tão diversificadas que é impossível listar todas elas. É possível, entretanto, observar algumas tendências principais das propriedades dos elementos do bloco d a partir da análise das propriedades de alguns elementos representativos, particularmente os da primeira linha do bloco.

16.3 Do escândio ao níquel

A Tabela 16.1 resume as propriedades físicas dos elementos do escândio ao níquel. Observe as semelhanças de pontos de fusão e ebulição, e o gradual crescimento das densidades.

O escândio, Sc, que foi isolado pela primeira vez em 1937, é um metal reativo. Ele reage com a água com o mesmo vigor do cálcio. Ele tem pouco uso e aparentemente não é

TABELA 16.1 Propriedades dos elementos do bloco d do escândio ao níquel

Z	Nome	Símbolo	Configuração dos elétrons de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)
21	escândio	Sc	$3d^14s^2$	1540	2800	2,99
22	titânio	Ti	$3d^24s^2$	1660	3300	4,55
23	vanádio	V	$3d^34s^2$	1920	3400	6,11
24	crômio	Cr	$3d^54s^1$	1860	2600	7,19
25	manganês	Mn	$3d^54s^2$	1250	2120	7,47
26	ferro	Fe	$3d^64s^2$	1540	2760	7,87
27	cobalto	Co	$3d^74s^2$	1494	2900	8,80
28	níquel	Ni	$3d^84s^2$	1455	2150	8,91

Usa-se, em geral, colchetes para indicar a presença de um complexo de um metal d.

essencial à vida. O pequeno íon Sc^{3+}, de carga muito alta, é fortemente hidratado em água (como o Al^{3+}) e o íon complexo $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$ resultante é um ácido de Brønsted tão forte como o ácido acético.

Uma nota em boa prática: Quando a água é parte de um complexo, sua fórmula é escrita OH_2 para enfatizar que a água se liga ao metal pelo átomo de O.

O titânio, Ti, um metal resistente e leve, é usado onde essas duas propriedades são críticas — a grande diversidade de aplicações inclui motores a jato e próteses dentárias. Embora o titânio seja relativamente reativo, ao contrário do escândio ele é resistente à corrosão, porque é passivado por uma camada de óxido protetora na superfície. As principais fontes do metal são os minerais *ilmenita*, $FeTiO_3$, e *rutilo*, TiO_2.

Ponto para pensar: Você pode pensar em uma razão para que alguns metais sejam passivados por um filme de óxido e outros não?

A extração do titânio de seus minérios exige agentes redutores fortes. Ele não foi explorado comercialmente até que a demanda da indústria aeroespacial cresceu na segunda parte do século XX. O metal é obtido pelo tratamento inicial dos minérios com cloro na presença de coque para formar o cloreto de titânio(IV). O cloreto volátil é, então, reduzido pela passagem através de magnésio líquido:

$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \xrightarrow{700\,°C} Ti(s) + 2\,MgCl_2(s)$$

O estado de oxidação mais comum do titânio é +4, no qual o átomo perdeu seus dois elétrons 4s e dois dos elétrons 3d. Seu composto mais importante é o óxido de titânio(IV), TiO_2, universalmente conhecido como dióxido de titânio. Esse óxido é um sólido branco brilhante, estável, que não é tóxico, usado como pigmento branco em tintas e papéis. Ele age como semicondutor na presença da luz e, por isso, é usado para armazenar a energia solar.

Ponto para pensar: Por que o óxido de titânio finamente dividido é um pó branco?

O titânio forma uma série de óxidos conhecidos como *titanatos*, que são preparados pelo aquecimento de TiO_2 com quantidades estequiométricas de um óxido ou um carbonato de um segundo metal. Um desses compostos, o titanato de bário ($BaTiO_3$) é piezoelétrico, ele adquire carga elétrica quando sofre distorções mecânicas. A capacidade de converter vibrações mecânicas em sinais elétricos torna o titanato de bário um composto útil na detecção de sons sob a água.

O vanádio, V, um metal leve de cor cinza prateada, é produzido pela redução do óxido ou do cloreto. Por exemplo, o óxido de vanádio(V) é reduzido pelo cálcio:

$$V_2O_5(s) + 5\,Ca(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,V(s) + 5\,CaO(s)$$

O vanádio é usado na fabricação de aços resistentes para automóveis e para molas de caminhões. Como não é econômico adicionar o metal puro ao ferro, uma liga de ferro do metal, isto é, uma liga do metal com ferro e carbono, que é mais barata, o substitui.

FIGURA 16.7 Muitos compostos de vanádio formam soluções com coloração viva em água. Eles também são usados nas cerâmicas esmaltadas. As cores azuis da figura são decorrentes do íon vanadila, VO^{2+}.

O óxido de vanádio(V), V_2O_5, conhecido comumente como pentóxido de vanádio, é o composto de vanádio mais importante. Esse sólido amarelo-alaranjado é usado como agente oxidante e como catalisador de oxidação (um catalisador que acelera a oxidação) no processo de contato na produção de ácido sulfúrico (Seção 15.21). O largo espectro de cores dos compostos de vanádio, incluindo o azul do íon vanadila, VO^{2+} (Fig. 16.7), levou ao seu uso nos esmaltes da indústria de cerâmica.

O crômio, Cr, é um metal lustroso, brilhante e resistente à corrosão. O nome, que vem da palavra grega para "cor", lhe foi atribuído pelo colorido de seus compostos. O metal é obtido a partir do mineral *cromita* ($FeCr_2O_4$) por redução com carbono em um forno de arco elétrico:

$$FeCr_2O_4(s) + 4\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Fe(l) + 2\,Cr(l) + 4\,CO(g)$$

Uma fonte menos abundante de crômio é o mineral verde *ocre de cromo*, Cr_2O_3, que é reduzido pelo alumínio no processo termita.

$$Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l)$$

O metal crômio é importante na metalurgia porque é usado na fabricação de aço inoxidável e na cromagem (Seção 13.13). O óxido de crômio(IV), CrO_2, um sólido marrom escuro, é um material ferromagnético usado para recobrir as fitas de gravação de "crômio".

O ferromagnetismo está descrito na Seção 6.16.

O cromato de sódio, $NaCrO_4$, um sólido amarelo, é a fonte da maior parte dos outros compostos de crômio, inclusive fungicidas, pigmentos e esmalte de cerâmica. O íon muda para o íon dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, de cor laranja, na presença de ácido (Fig. 16.8):

$$2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

FIGURA 16.8 O íon cromato, CrO_4^{2-}, é amarelo. Quando um ácido é adicionado a uma solução de íons cromato, formam-se íons dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, de cor laranja.

TABELA 16.2 Composição dos diferentes aços

Elemento misturado ao ferro	Quantidade típica, %	Efeito
manganês	0,5 a 1,0	aumenta a força e a dureza, mas diminui a ductilidade
	13	aumenta a resistência ao uso
níquel	<5	aumenta a força e a resistência ao choque
	>5	aumenta a resistência à corrosão (inoxidável) e a dureza
crômio	variável	aumenta a dureza e a resistência ao uso
	>12	aumenta a resistência à corrosão (inoxidável)
vanádio	variável	aumenta a dureza
tungstênio	~20	aumenta a dureza, especialmente em altas temperaturas

No laboratório, as soluções acidificadas de íons dicromato, no qual o estado de oxidação do crômio é +6, são agentes oxidantes úteis:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}33\ V$$

O manganês, Mn, é um metal cinzento que lembra o ferro. Ele é muito menos resistente à corrosão do que o crômio e cobre-se com uma fina camada marrom de óxido quando exposto ao ar. O metal é raramente usado sozinho, mas é um componente importante de ligas. Quando é adicionado ao ferro como ferro-manganês, para a fabricação do aço, ele remove o enxofre por formação de sulfeto. Ele também aumenta a dureza, a força e a resistência à abrasão (Tabela 16.2). Outra liga muito usada é o *bronze de manganês* (39% em massa de Zn, 1% de Mn, uma pequena quantidade de alumínio e ferro e o restante, cobre), que é muito resistente à corrosão e é utilizada na fabricação de hélices de navios. O manganês forma também uma liga com o alumínio que aumenta a resistência das latas de bebidas, permitindo o uso de paredes muito mais finas.

Um suprimento rico de manganês está nos nódulos de minério que cobrem o chão dos oceanos (Fig. 16.9). Esses nódulos, cujos diâmetros variam de milímetros a metros, são pedaços de óxido de ferro, manganês e outros elementos. Entretanto, como essa fonte é tecnicamente difícil de explorar, o manganês é obtido pelo processo termita da *pirolusita*, uma forma mineral do dióxido de manganês, MnO_2:

$$3\,MnO_2(s) + 4\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} 3\,Mn(l) + 2\,Al_2O_3(s)$$

O manganês fica próximo ao centro de sua linha (no Grupo 7) e ocorre em vários estados de oxidação. O estado mais estável é +2, mas os estados +4, +7 e, um pouco menos, +3, são comuns nos compostos de manganês. O composto mais importante é o óxido de manganês(IV), MnO_2, comumente chamado de dióxido de manganês. Esse composto é um sólido marrom-escuro usado em pilhas secas, como descolorante para esconder o matiz verde dos vidros, e como composto de partida na produção de outros compostos de manganês.

O permanganato de potássio é um oxidante forte em solução ácida, usado para oxidar compostos orgânicos e como um desinfetante suave. Sua utilidade não está somente na tendência termodinâmica de oxidar outras espécies, mas também em sua capacidade de agir por diferentes mecanismos. Por isso, ele é capaz de encontrar um caminho de baixa energia de ativação e agir rapidamente.

O ferro, Fe, o mais usado dos metais d, é o elemento mais abundante em nosso planeta e o segundo mais abundante na crosta terrestre (depois do alumínio). Seus principais minérios são os óxidos *hematita*, Fe_2O_3, e *magnetita*, Fe_3O_4. O sulfeto mineral *pirita*, FeS_2 (veja a Fig. 15.42), é também muito abundante, mas não é usado na fabricação do aço porque o enxofre é difícil de remover.

FIGURA 16.9 Nódulos de manganês cobrem o fundo dos oceanos e são uma rica fonte em potencial do elemento.

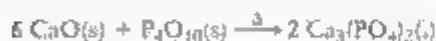
A produção do aço é tão importante para a sociedade moderna que ela é usada como uma medida do poder econômico de um país. O processo começa com a produção do minério, geralmente o óxido, Fe_2O_3, que é reduzido em uma série de reações redox e ácido-base de Lewis. Uma mistura de minério de ferro, coque e calcário (carbonato de cálcio, veja a Seção 6.6) alimenta continuamente o topo de um forno (Fig. 16.40), com aproximadamente 40 m de altura. Cada quilograma de ferro produzido exige cerca de 1,75 kg de minério,

FIGURA 16.10 A redução do minério de ferro ocorre em um forno que contém uma mistura do minério com coque e calcário. Diferentes reações ocorrem nas diversas zonas, quando ar e oxigênio são admitidos. O minério, um óxido, é reduzido ao metal pelo monóxido de carbono produzido no forno.

0,75 kg de coque e 0,25 kg de calcário. O calcário sofre decomposição térmica a óxido de cálcio (cal) e dióxido de carbono. O óxido de cálcio, que contém a base de Lewis O^{2-}, ajuda a remover as impurezas ácidas e anfotéricas do minério:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$$

$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Ca(AlO_2)_2(l)$$

$$6\ CaO(s) + P_4O_{10}(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Ca_3(PO_4)_2(l)$$

A mistura de produtos, que é conhecida como *escória*, funde-se na temperatura do forno e flutua no ferro fundido, mais denso. Ela é retirada e usada na fabricação de um material semelhante à rocha, usado na indústria de construção.

O ferro fundido é produzido a partir de uma série de reações em três das quatro zonas principais de temperatura do forno. No fundo, na Zona A, ar pré-aquecido é borbulhado sob pressão no forno; o coque se oxida, aquece o forno até 1 900°C e fornece o carbono na forma de dióxido de carbono. Logo acima, o ferro é reduzido, em etapas, até o metal, que funde e flui da Zona C para a Zona A. Embora o ponto de fusão do ferro puro seja 1 540°C, quando misturado com 4% de carbono ele funde em 1 015°C. Quando o dióxido de carbono se move na direção da Zona B, ele reage com parte do carbono adicionado para produzir monóxido de carbono. Essa reação é endotérmica e abaixa a temperatura até 1 300°C. O monóxido de carbono produzido nessa reação sobe para as Zonas C e D, onde ele reduz o minério de ferro em uma série de reações, algumas das quais são mostradas na Figura 16.10. O ferro fundido sai como ferro-gusa, na parte inferior do forno, uma forma de ferro que deve ser ainda processado (veja a Seção 6.3).

O ferro é bastante reativo e corrói quando exposto ao ar úmido. Ele é apassivado por ácidos oxidantes como o HNO_3 (Seção 13.14), mas também reage com ácidos não oxidantes, com liberação de hidrogênio e formação de sais de ferro(II). A cor desses sais varia de amarelo-pálido a verde-marrom escuro. Os sais de ferro(II) são facilmente oxidados a sais de ferro(III). A oxidação é lenta em meio ácido e rápida em meio básico, em que ocorre precipitação de hidróxido de ferro(III), $Fe(OH)_3$, insolúvel. Embora os íons $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ sejam púrpura-pálido e os íons Fe^{3+} forneçam a cor púrpura da ametista, as cores das solu-

ções dos sais de ferro(III) em água são dominadas pela base conjugada do $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, o íon amarelo $[FeOH(OH_2)_5]^{2+}$:

$$Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^{+}(aq) + [FeOH(OH_2)_5]^{2+}(aq)$$

Como outros metais do bloco d, como o níquel, o ferro pode formar compostos com o número de oxidação zero. Por exemplo, quando o ferro é aquecido em atmosfera de monóxido de carbono, ele reage para formar a *pentacarbonila de ferro*, $Fe(CO)_5$, um líquido molecular amarelo que ferve em 103°C.

O corpo de um humano adulto saudável contém cerca de 3 g de ferro, principalmente na forma de hemoglobina. Cerca de 1 mg é perdido diariamente (pelo suor, fezes e cabelo), e as mulheres perdem em torno de 20 mg durante a menstruação. Por isso, o ferro deve ser ingerido diariamente, para manter o equilíbrio. A deficiência de ferro, ou anemia, leva à redução do transporte de oxigênio para os músculos e o cérebro. Um primeiro sintoma é o cansaço crônico.

Ponto para pensar: Quais são os alimentos da dieta que fornecem ferro ao organismo?

Os minérios de cobalto são frequentemente encontrados em associação com o sulfeto de cobre(I). O cobalto é um metal prata-azulado que é usado principalmente em ligas com o ferro. O aço *alnico*, uma liga de ferro, níquel, cobalto e alumínio, é usado na construção de ímãs permanentes, como os usados em alto-falantes. Os aços de cobalto são resistentes o suficiente para serem usados em instrumentos cirúrgicos, brocas e ferramentas de tornos. A cor do vidro de cobalto é decorrente de um pigmento que se forma quando o óxido de cobalto(II) é aquecido com sílica e alumina.

O níquel, Ni, também é usado em ligas. O níquel é um metal duro, de cor prata-esbranquiçada, usado principalmente na produção de aço inoxidável e em liga com o cobre para produzir os *cuproníquéis* (as ligas usadas em moedas, cuja composição é de cerca de 25% de níquel e 75% de cobre). O níquel também é usado nas baterias de níquel-cádmio e como catalisador, especialmente na adição de hidrogênio a compostos orgânicos, como na hidrogenação de óleos vegetais (Seção 18.6).

O matiz amarelado dos cuproníquéis é removido por adição de pequenas quantidades de cobalto.

Cerca de 70% do suprimento do mundo ocidental vem dos minérios de sulfetos de ferro e de níquel trazidos à superfície, quase dois bilhões de anos atrás, pelo impacto de um enorme meteoro, em Sudbury, Ontário, no Canadá. O minério é primeiramente *assado* (aquecido ao ar) para formar o óxido de níquel(II), que é reduzido eletroliticamente até o metal ou pela reação com o gás hidrogênio na primeira etapa do *processo Mond*:

$$NiO(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} Ni(s) + H_2O(g)$$

O níquel impuro é, então, refinado, inicialmente pela exposição ao monóxido de carbono, com o qual ele forma a tetracarbonila de níquel, $Ni(CO)_4$:

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

A tetracarbonila de níquel é um líquido volátil e venenoso que ferve em 43°C e, por isso, pode ser removido das impurezas. O metal níquel é, então, obtido pelo aquecimento da tetracarbonila de níquel pura até cerca de 200°C, temperatura em que ela se decompõe.

O estado de oxidação mais comum do níquel é +2, e a cor verde das soluções dos sais de níquel em água deve-se à presença de íons $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

Os elementos do Período 4 do bloco d, do titânio ao níquel, são obtidos quimicamente a partir de seus minérios, com a facilidade de redução crescendo da esquerda para a direita da Tabela Periódica. Eles têm muitos usos industriais, particularmente em ligas.

16.4 Grupos 11 e 12

Os elementos próximos do limite do bloco d, à direita, têm orbitais d completos. O grupo 11 contém os **metais de cunhagem** – cobre, prata e ouro – que têm configuração de elétrons de valência $(n-1)d^{10}ns^1$ (Tabela 16.3). O Grupo 12 inclui o zinco, o cádmio e o mercúrio, com configuração de elétrons de valência $(n-1)d^{10}ns^2$. A baixa reatividade dos metais de cunhagem é resultante, em parte, do pequeno poder de blindagem dos elétrons d e, consequentemente, a forte atração que o núcleo exerce sobre os elétrons mais externos. Esse efeito aumenta no Período 6 pela contração lantanídica, o que ajuda a explicar a inércia do ouro.

TABELA 16.3 Propriedades dos elementos dos Grupos 11 e 12

Z	Nome	Símbolo	Configuração dos elétrons de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)
29	cobre	Cu	$3d^{10}4s^1$	1083	2567	8,93
47	prata	Ag	$4d^{10}5s^1$	962	2212	10,50
79	ouro	Au	$5d^{10}6s^1$	1064	2807	19,28
30	zinco	Zn	$3d^{10}4s^2$	420	907	7,14
48	cádmio	Cd	$4d^{10}5s^2$	321	765	8,65
80	mercúrio	Hg	$5d^{10}6s^2$	−39	357	13,55

O cobre, Cu, é suficientemente pouco reativo para ser encontrado na forma nativa, porém a maior parte é produzida a partir dos sulfetos, particularmente o mineral *calcopirita*, $CuFeS_2$ (Fig. 16.11). O minério, esmagado e moído, é separado do excesso de rochas por um processo chamado de *flotação em espuma*, que explora o fato de que os minérios de sulfetos são molhados pelos óleos, mas não pela água. Nesse processo, o mineral pulverizado é combinado com óleo, água e detergentes (Fig. 16.12). O ar é, então, borbulhado na mistura e o sulfeto mineral recoberto de óleo flutua na superfície juntamente com a espuma. O resíduo indesejado, pobre em cobre, chamado de *ganga*, deposita-se no fundo.

Os processos de extração dos metais de seus minérios são classificados genericamente como **pirometalúrgicos**, quando são usadas altas temperaturas, ou **hidrometalúrgicos**, quando são usadas soluções em água. O cobre é extraído por ambos os métodos. Nos processos pirometalúrgicos de extração do cobre, o minério enriquecido é cozido ao ar:

$$2\,CuFeS_2(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,CuS(s) + 2\,FeO(s) + 2\,SO_2(g)$$

O CuS é, então, *refinado*, um processo no qual os íons do metal são reduzidos por fusão com outro composto, como o carbono (na forma de coque). Ao mesmo tempo, o enxofre oxida a SO_2. A oxidação se completa pela passagem de ar comprimido que borbulha na mistura de minério, calcáreo e areia:

$$CuS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Cu(l) + SO_2(g)$$

O cobre produzido é conhecido como *bolhas de cobre* devido à impressão que as bolhas de ar deixam no metal solidificado. No processo hidrometalúrgico de extração do cobre, formam-se íons Cu^{2+} pela ação do ácido sulfúrico sobre os minérios. O metal é obtido pela redução desses íons em solução em água. A redução é eletroquímica ou química, por um

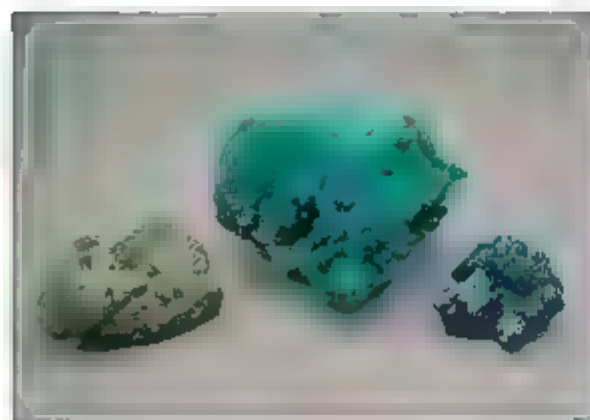



FIGURA 16.11 Três minérios de cobre importantes (da esquerda para a direita): calcopirita, $CuFeS_2$, malaquita, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, e calcocita, Cu_2S.

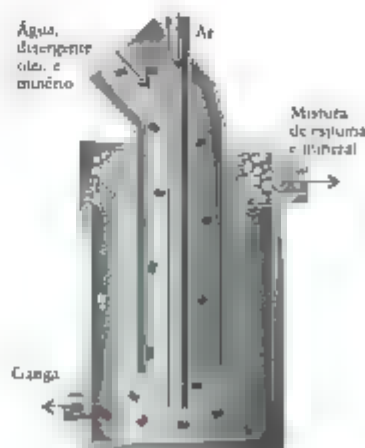
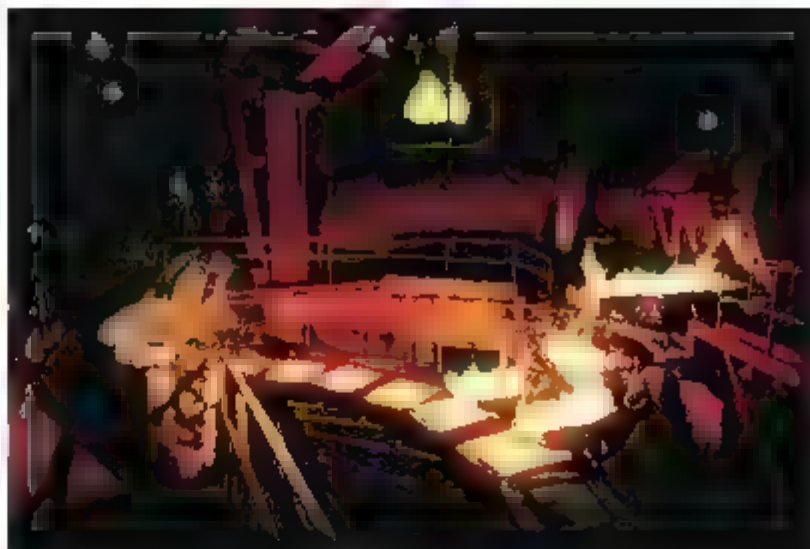
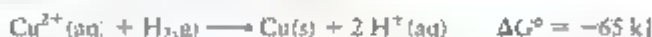



FIGURA 16.12 No processo de flotação em espuma, uma corrente de bolhas (círculos brancos) passa por uma mistura de minério (círculos de cor laranja), rocha (retângulos marrons) e detergente. O minério flutua na espuma das bolhas e é removido na parte superior da câmara. A ganga indesejada é retirada pelo fundo do recipiente.

FIGURA 16.13 Nesta refinaria de cobre em escala industrial, o cobre impuro fundido, produzido pela fusão do minério, é colocado em moldes. Na sequência, o cobre será purificado por eletrólise.

agente redutor barato de potencial padrão de redução mais negativo do que o cobre, como hidrogênio ou ferro (veja a Seção 15.3).

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq) \qquad \Delta G° = -65\ kJ$$

A redução é termodinamicamente favorável porque o potencial padrão do par Cu^{2+}/Cu é positivo ($E° = +0,34$ V). Metais com potenciais padrão negativos, como o zinco ($E° = -0,76$ V) e o níquel ($E° = -0,23$ V), não podem ser extraídos por hidrometalurgia.

O cobre impuro obtido nesses processos é refinado eletroquimicamente. Ele é usado como anodo e o cobre puro se deposita no catodo. Os metais raros – em especial, a platina, a prata e o ouro – obtidos como escória do anodo são vendidos para pagar grande parte da eletricidade usada na eletrólise.

As ligas de cobre, como o latão e o bronze, que são mais duros e resistentes à corrosão do que o cobre, são materiais de construção importantes. O cobre sofre corrosão em contato com a umidade do ar, oxigênio e dióxido de carbono:

$$2\,Cu(s) + H_2O(l) + O_2(g) + CO_2(g) \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3(s)$$

FIGURA 16.14 O cobre sofre corrosão ao ar livre e forma uma camada verde-pálido, muito agradável, de carbonato básico de cobre. Essa pátina, ou incrustação, passiva a superfície.

O produto verde-pálido, chamado de *carbonato básico de cobre*, é responsável pela pátina verde dos objetos de bronze e cobre (Fig. 16.14). A pátina adere à superfície, protege o material e lhe dá uma aparência agradável.

Como todos os metais de cunhagem, o cobre forma compostos com número de oxidação +1. Entretanto, em água, os sais de cobre(I) desproporcionam no metal cobre e íons cobre(II). Este último existe em água na forma dos íons $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, de cor azul-pálido.

O cobre é essencial para o metabolismo dos animais. Nos mamíferos, enzimas de cobre são essenciais para nervos e tecidos conjuntivos sadios. Em alguns animais, como o polvo e alguns artrópodes, ele transporta oxigênio pelo sangue, o mesmo papel desempenhado pelo ferro nos mamíferos. Como resultado, o sangue desses animais é verde, e não vermelho.

A prata, Ag, é raramente encontrada na forma de metal. A maior parte é obtida como subproduto do refino do cobre e do chumbo, e uma quantidade considerável é reciclada pela indústria fotográfica. Essa quantidade vem diminuindo devido ao crescimento da fotografia digital. A prata tem potencial padrão de redução positivo e, por isso, não reduz $H^+(aq)$ a hidrogênio. A prata reage facilmente com o enxofre para produzir a familiar camada preta que escurece as bandejas e talheres de prata.

A prata(I) não se desproporciona em solução em água e, na maior parte de seus compostos, tem número de oxidação +1. Com exceção do nitrato de prata e do fluoreto de prata, os sais de prata são, em geral, muito pouco solúveis em água. O nitrato de prata, $AgNO_3$, o composto mais importante da prata, é o ponto de partida para a fabricação dos halogenetos de prata para uso em fotografia.

O ouro, Au, é tão inerte que é encontrado quase sempre na natureza na forma de metal. O ouro puro é classificado como ouro de 24 quilates. Suas ligas com a prata e o cobre, que têm diferentes graus de dureza e coloração, são classificadas de acordo com a proporção de ouro que contêm (Fig. 16.15). Por exemplo, o ouro de 10 e 14 quilates contém, respectivamente, $\frac{10}{24}$ e $\frac{14}{24}$ partes em massa de ouro. O ouro é um metal muito maleável e 1 g de ouro pode ser trabalhado para transformar-se em uma folha que cobre uma área de cerca de 1 m² ou puxado em um fio de mais de 2 km de comprimento. A lâmina de ouro dá uma cobertura de proteção muito decorativa, usada em pratos e livros.

FIGURA 16.15 A cor do ouro comercial depende de sua composição. Da esquerda para a direita: ouro de 8 quilates, ouro de 14 quilates, ouro branco, ouro de 18 quilates e ouro de 24 quilates. O ouro branco é formado por 6 partes de Au e 18 partes de Ag, em massa.

$$Au^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Au(s) \qquad E° = +1{,}69\ V$$
$$Au^{3+}(aq) + 3\,e^{-} \longrightarrow Au(s) \qquad E° = +1{,}40\ V$$

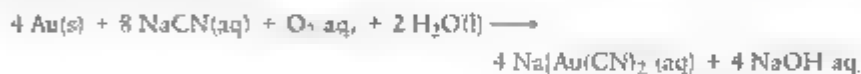
O ouro é tão nobre que não reage mesmo com agentes oxidantes fortes, como o ácido nítrico. Os dois pares do ouro ficam acima do par H^{+}/H_2 e do par $NO_3^{-},H^{+}/NO,H_2O$:

$$NO_3^{-}(aq) + 4\,H^{+}(aq) + 3\,e^{-} \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +0{,}96\ V$$

Entretanto, o ouro reage com a água régia, uma mistura de ácido nítrico e clorídrico concentrados, porque forma o íon complexo $[AuCl_4]^{-}$:

$$Au(s) + 6\,H^{+}(aq) + 3\,NO_3^{-}(aq) + 4\,Cl^{-}(aq) \longrightarrow [AuCl_4]^{-}(aq) + 3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Embora a constante de equilíbrio para a formação de Au^{3+} a partir do ouro seja muito desfavorável, a reação ocorre porque os íons Au^{3+} formados são imediatamente capturados pelos íons cloreto e removidos do equilíbrio. Um processo muito usado de refino do metal é a reação de ouro com cianeto de sódio, em uma solução aerada em água, para formar o íon complexo $[Au(CN)_2]^{-}$:

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(aq) + O_2(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Na[Au(CN)_2](aq) + 4\,NaOH(aq)$$

O zinco, Zn, é encontrado principalmente na forma de sulfeto, ZnS, na *esfalerita*, com frequência em associação com minérios de chumbo (veja a Fig. 15.42). O minério é concentrado por flotação em espuma, e o metal é extraído por recozimento e fusão com coque:

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$
$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Zn(l) + CO(g)$$

O zinco é usado principalmente para a galvanização do ferro. Como o cobre, ele é protegido por um filme duro de carbonato básico, $Zn_2(OH)_2CO_3$, formado pelo contato com o ar.

O zinco e o cádmio são metais prateados, reativos e muito semelhantes, mas diferem muito do mercúrio. O zinco é anfotérico (como seu vizinho de grupo principal, o alumínio). Ele reage com ácidos com formação de íons Zn^{2+} e com bases para formar o íon zincato, $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$Zn(s) + 2\,OH^{-}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + H_2(g)$$

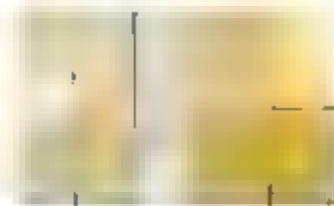
Vasilhas galvanizadas não devem, portanto, ser usadas para transportar álcalis. O cádmio, que está abaixo no grupo e tem caráter mais metálico, tem um óxido mais básico.

O zinco e o cádmio têm número de oxidação +2 em todos os seus compostos. O zinco é um elemento essencial para a saúde humana. Ele ocorre em muitas enzimas e participa da expressão do DNA e do crescimento. O zinco só é tóxico em quantidades muito altas. O cádmio, porém, é um veneno letal que perturba o metabolismo pela substituição de outros metais como o zinco e o cálcio, essenciais ao organismo, tornando os ossos mais frágeis e causando desordens renais e pulmonares.

O mercúrio, Hg, ocorre principalmente como HgS no mineral *cinábrio* (veja a Fig. 15.42), do qual é separado por flotação em espuma e recozimento ao ar:

$$HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Hg(g) + SO_2(g)$$

O metal volátil é separado por destilação e condensação. O mercúrio é o único elemento metálico que é líquido na temperatura normal (o gálio e o césio são líquidos em dias quen-

teo. Ele é líquido em uma grande faixa de temperatura, do ponto de fusão, em −39°C, até o ponto de ebulição, em 357°C, e, por isso, é usado em termômetros, chaves elétricas silenciosas e bombas de alto vácuo.

Como o mercúrio fica acima do hidrogênio na série eletroquímica, ele não é oxidado por íons hidrogênio. Entretanto, ele reage com o ácido nítrico:

$$3\,Hg(l) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Hg^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

Em seus compostos, o mercúrio tem número de oxidação +1 ou +2. Os compostos com número de oxidação +1 são incomuns, porque os cátions de mercúrio(I) são íons diatômicos ligados por covalência, $(Hg—Hg)^{2+}$, escrito como Hg_2^{2+}.

Os compostos de mercúrio, particularmente seus compostos orgânicos, são acentuadamente venenosos. O vapor de mercúrio é, também, um veneno insidioso, porque seu efeito é cumulativo. A exposição frequente a baixos níveis de vapor de mercúrio pode provocar o acúmulo de mercúrio no corpo. Os efeitos incluem deficiências das funções neurológicas, perda de audição e outras doenças.

Teste 16.2A Use as energias livres de Gibbs padrão de formação para calcular $\Delta G°$, em 298 K, da reação $CuS(s) + O_2(g) \rightarrow Cu(s) + SO_2(g)$. $\Delta G_f°(CuS,s) = -49,0$ kJ·mol^{-1}.

[*Resposta:* $\Delta G° = -251,2$ kJ]

Teste 16.2B Calcule $E°_{cel}$ de uma célula formada pela reação do metal mercúrio com ácido nítrico para produzir mercúrio(I) e o gás NO.

Os metais dos Grupos 11 e 12 são facilmente reduzidos a partir de seus compostos e têm baixa reatividade, como resultado da pouca blindagem da carga nuclear pelos elétrons d. O cobre é extraído de seus minérios pelos processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Muitos dos elementos do bloco d formam soluções com cores características em água. Por exemplo, o cloreto de cobre(II) sólido é marrom e o brometo de cobre(II) é preto, mas suas soluções em água são azul-claras. A cor azul é devida aos íons cobre(II) hidratados, $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, formados quando o sólido se dissolve. Como a fórmula sugere, esses íons hidratados têm composição específica e também têm forma e propriedades definidas. Eles podem ser entendidos como provenientes de uma reação em que as moléculas de água agem como bases de Lewis (doadores de par de elétrons, Seção 11.2) e o íon Cu^{2+}, como ácido de Lewis (receptor de um par de elétrons). Esse tipo de reação ácido-base é característico de muitos cátions dos elementos do bloco d.

A formação de ligações covalentes coordenadas está descrita nas Seções 2.11 e 11.3.

O íon hidratado $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ é um exemplo de **complexo**, isto é, uma espécie formada por um átomo ou íon central de metal ao qual se ligam outros íons ou moléculas por ligações coordenadas. Um **composto de coordenação** é um composto eletricamente neutro em que pelo menos um dos íons presentes é um complexo. Entretanto, os termos *composto de coordenação* (o composto total neutro) e *complexo* (um ou mais de um dos íons ou espécies neutras presentes no composto) são muitas vezes usados um pelo outro. Os compostos de coordenação incluem os complexos nos quais o átomo central de metal é eletricamente neutro, como $Ni(CO)_4$, e os compostos iônicos, como $K_4[Fe(CN)_6]$.

Há grande interesse entre os pesquisadores nas estruturas, propriedades e usos dos complexos formados entre os íons de metais d que agem como ácidos de Lewis e uma variedade de bases de Lewis, em parte porque eles participam de muitas reações biológicas. A hemoglobina e a vitamina B12, por exemplo, são complexos — o primeiro, de ferro; o segundo, de cobalto (Quadro 16.1). Os complexos dos metais d são muitas vezes magnéticos e vivamente coloridos e são usados em química para a análise, na dissolução de íons (Seção 12.13), na eletrodeposição de metais e na catálise. Eles são também objeto de pesquisas na conversão de energia solar, na fixação do nitrogênio atmosférico e em novos fármacos.

16.5 Complexos de coordenação

O nome "ligante" vem da palavra latina para "ligar".

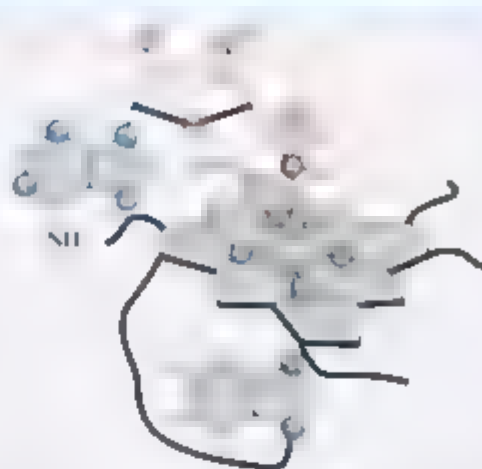
As bases de Lewis, íons ou moléculas, ligadas ao átomo ou íon central de metal, nos complexos de um metal d, são conhecidas como **ligantes**. Um exemplo de ligante iônico é o

QUADRO 16.1 **O que isto tem a ver com... permanecer vivo?**

Por que precisamos ingerir metais d

Algumas das enzimas críticas de nossas células são *metaloproteínas*, isto é, grandes moléculas orgânicas formadas por cadeias enoveladas de poli(aminoácidos), que incluem pelo menos um átomo de metal. Essas metaloproteínas têm sido intensamente estudadas pelos bioquímicos porque elas controlam a vida e nos protegem das doenças. Elas são também utilizadas para traçar o caminho das etapas da evolução. Os metais do bloco d formam componentes das membranas, músculos, pele e ossos, catalisam as reações ácido-base e redox, controlam o fluxo de energia e do oxigênio, e executam a fixação do nitrogênio.

A hemoglobina, na qual um átomo de ferro, na forma de um íon Fe(II), está no centro do grupo heme, é a mais familiar das metaloproteínas. Quatro átomos de nitrogênio dos grupos amina do heme servem de ligantes em um arranjo quadrado-planar. Uma molécula de oxigênio atua como o quinto ligante, diretamente no átomo de ferro, e produz uma pirâmide de base quadrada distorcida em torno do átomo de ferro. O monóxido de carbono forma uma ligação muito mais forte com o átomo de ferro do que o oxigênio, daí a sua alta toxicidade: o ligante CO impede que as moléculas de O_2 se liguem ao ferro, e a vítima sufoca.

O cobalto é um metal d necessário ao organismo para evitar a anemia perniciosa e alguns tipos de doenças mentais. Ele é parte essencial de uma coenzima necessária para a atividade da vitamina B_{12} (também chamada de cobalamina) e dá cor vermelha a essa vitamina. O átomo de cobalto encontra-se em um complexo octaédrico, no qual cinco dos ligantes são átomos de nitrogênio de grupos amina orgânicos. O sexto liga-se por um grupo $—CH_2—$. A cobalamina é a única biomolécula conhecida que tem ligação metal-carbono. A facilidade com que essa ligação é quebrada e a capacidade do íon cobalto de mudar de um estado de oxidação para outro são responsáveis pela importância da cobalamina como catalisador biológico.

Na cobalamina, vitamina B_{12}, um dos seis ligantes que formam a estrutura octaédrica em torno do íon cobalto é uma molécula orgânica ligada por um átomo de carbono (em vermelho). Essa ligação é fraca e quebra-se facilmente.

As enzimas de zinco têm papel importante no metabolismo, que inclui a expressão de nossos genes, a digestão da comida, a estocagem de insulina e a construção do colágeno. Na verdade, o zinco tem tantas funções no nosso organismo que tem sido chamado de "hormônio-mestre". Sua concentração em nosso organismo é igual à do ferro, mas a concentração intracelular de zinco diminui com o envelhecimento. Já foi sugerido que o envelhecimento é o resultado do declínio da concentração do zinco intracelular. Entretanto, o declínio não pode ser reduzido aumentando a quantidade de zinco da alimentação, porque as concentrações de zinco intracelular são controladas por enzimas, não pela falta de zinco na dieta.

Outros metais d são também vitais para a saúde. O crômio(III), por exemplo, tem um papel importante na regulação do metabolismo da glicose. O cobre(I) é um nutriente essencial para as células saudáveis e é o único ácido de Lewis biologicamente disponível que tem carga +1.

O oxigênio molecular é transportado pelo corpo porque ele se liga ao átomo de ferro(II) do grupo heme da hemoglobina. O cátion ferro(II) fica no centro de um complexo quadrado-planar, formado pelos átomos de nitrogênio. Quando o oxigênio forma a quinta ligação, o plano do heme se distorce.

Animação Quadro16.1

Exercício relacionado: 16.104

Leitura complementar: J. J. R. Fraústo da Silva e R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life* (Oxford: Oxford University Press, 1991). "Biological inorganic chemistry," Capítulo 27 em P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, and F. Armstrong, *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, 2010. National Institutes of Health Office of Dietary Supplements, "Dietary Supplement Fact Sheet: Zinc," http://ods.od.nih.gov/FactSheets/Zinc.asp, 2009.

FIGURA 16.16 (a) Quase todos os complexos hexacoordenados são octaédricos. Os complexos tetracoordenados são (b) tetraédricos ou (c) quadrado-planares.

FIGURA 16.17 Quando cianeto de potássio é adicionado a uma solução de sulfato de ferro(II), os íons cianeto substituem os ligantes H_2O do complexo $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, à esquerda, e produzem um novo complexo, o íon hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$, à direita. A cor azul é devida ao composto [illegible] chamado de *azul da Prússia*, que se forma a partir dos íons cianoferrato.

íon cianeto. No íon hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$, os íons CN^- fornecem os pares de elétrons que formam ligações com o ácido de Lewis Fe^{2+}. No complexo neutro $Ni(CO)_4$, o átomo de Ni age como ácido de Lewis e os ligantes são moléculas de CO.

Cada ligante, em um complexo, tem pelo menos um par de elétrons livres com o qual ele se liga ao íon ou átomo central por covalência coordenada. Dizemos que os ligantes se **coordenam** com o metal ao formarem complexos dessa maneira. Na fórmula química de um complexo de coordenação, os ligantes diretamente ligados ao íon central são indicados entre colchetes (com exceção dos complexos neutros). Esses ligantes fazem parte da **esfera de coordenação** do íon central. O número de pontos aos quais os ligantes se prendem ao átomo central de metal é chamado de **número de coordenação** do complexo (Fig. 16.16). O número de coordenação é 4, em $Ni(CO)_4$, e 6, em $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Como a água é uma base de Lewis, ela forma complexos com a maior parte dos íons do bloco d em solução. As soluções de íons dos metais d em água são, normalmente, soluções de seus complexos com H_2O: $Fe^{3+}(aq)$, por exemplo, é, mais rigorosamente, $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. Muitos complexos são preparados pela mistura de soluções de íons de um metal d em água com a base de Lewis apropriada (Fig. 16.17). Por exemplo,

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + 6\,H_2O(l)$$

Esse é um exemplo de uma **reação de substituição**, isto é, uma reação em que uma base de Lewis toma o lugar de outra. Aqui, os íons CN^- deslocam as moléculas de H_2O da esfera de coordenação do complexo $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. Uma substituição menos completa ocorre quando outros íons, como Cl^-, são adicionados a uma solução de ferro(III):

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow [FeCl(OH_2)_5]^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

Como a cor dos complexos dos metais d depende das identidades dos ligantes e do metal, mudanças expressivas de cor sempre acompanham as reações de substituição (Fig. 16.18).

FIGURA 16.18 Alguns dos compostos muito coloridos que resultam quando os complexos se formam. Da esquerda para a direita, soluções em água de $[FeSCN(OH_2)_5]^{2+}$, [illegible], $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$ e $[CuBr_4]^{2-}$.

Os nomes dos compostos de coordenação podem ser alarmantemente longos, porque a identidade e número de cada tipo de ligante têm de ser incluídos. Na maior parte dos casos, os químicos evitam o problema usando a fórmula química no lugar do nome. Por exemplo, é muito mais fácil fazer referência a $[FeCl(OH_2)_5]^{2+}$ do que ao íon pentaaquacloridoferro(III), seu nome formal. Entretanto, os nomes são às vezes necessários, e podem ser construídos e interpretados, pelo menos nos casos simples, com as regras fornecidas na Caixa de Ferramentas 16.1. A Tabela 16.4 contém os nomes de ligantes comuns e suas abreviações, usados nas fórmulas dos complexos. As regras foram mudadas recentemente, mas como os nomes antigos ainda são muito usados, fornecemos os dois.

Mais informações sobre a [illegible] "Red Book!"

CAIXA DE FERRAMENTAS 16.1 Como dar nome aos complexos de metais d e aos compostos de coordenação

BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura é a brevidade, mas sem ambiguidades. Os complexos dos metais d são identificados pelos nomes e números dos ligantes individuais. Como alguns nomes podem ser muito longos, interpretar os nomes dos compostos de coordenação é como comer um bolo grande: coma-o aos poucos, não tente engoli-lo de uma só vez. As regras são ajustadas periodicamente para que fiquem mais claras e coerentes. As regras usadas aqui estão de acordo com as últimas (2005) recomendações da IUPAC.

PROCEDIMENTO

As regras a seguir são suficientes para os complexos mais comuns. Regras mais elaboradas são necessárias se o complexo contém mais de um átomo de metal. Note que algumas regras aplicam-se aos nomes dos complexos (formalmente, a "entidade de coordenação") e outras às fórmulas químicas.

A. Como escrever a fórmula

1. Em geral o símbolo químico do átomo central (frequentemente um metal) é escrito primeiro, seguindo-se os símbolos dos ligantes. A coleção completa de símbolos é colocada entre colchetes, com a carga total explicitada por um número sobrescrito à direita.
2. Os símbolos químicos dos ligantes são escritos em ordem alfabética. Quando ligantes diferentes contêm o mesmo elemento, os que são representados por uma única letra (por exemplo, O) têm precedência sobre os representados por duas ou mais letras (por exemplo, OH). Se um ponto particular precisa ser enfatizado, a ordem pode variar. Água, como ligante, deve ser escrita OH_2 para deixar claro que o átomo de O liga-se ao átomo de metal.

   Exemplos: $[FeCl(OH_2)_5]^{+}$ $[Fe(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$

3. Para evitar ambiguidades, o átomo que se liga pode ser sublinhado.

   Exemplos: $[Fe(\underline{N}CS)(OH_2)_5]$[illegible] $[Fe(NC\underline{S})(OH_2)_5]$[illegible]

B. Como nomear o complexo

1. Nomeie primeiro os ligantes e depois o átomo ou íon de metal. O número de oxidação do íon central de metal é representado por algarismos romanos.
2. Os ligantes neutros, como $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (etilenodiamina), guardam o nome da molécula, exceto no caso de H_2O (aqua), NH_3 (amina), CO (carbonil) e NO (nitrosil).
3. Os ligantes aniônicos terminam em –o. Os ânions terminados em –eto (como cloreto) mudam a terminação. Os terminados em ato e ito conservam as terminações.

   [illegible]

   Exemplos: clorido, sulfato e nitrito.

4. Usam-se prefixos gregos para indicar o número de cada tipo de ligantes existentes no íon complexo:

2	3	4	5	6	
di-	tri-	tetra-	penta-	hexa-	...

   Se os ligantes já contêm prefixos gregos (como em etilenodiamina) ou se ele é polidentado (capaz de ligar-se em mais de um sítio de ligação), então os seguintes prefixos são usados:

2	3	4
bis-	tris-	tetraquis-

5. Os ligantes recebem nome em ordem alfabética, ignorando-se os prefixos gregos que indicam o número deles que está presente.

   $[FeCl(OH_2)_5]^{+}$ íon pentaaquaclorido ferro(II)

   $[Cr(Cl)_2(NH_3)_4]^{+}$ íon tetraamminodiclorido crômio(III)

   (Observe que, em alguns casos, a ordem dos ligantes no nome não é a mesma na fórmula.)

6. Se existe ambiguidade na posição em que o átomo está ligado ao metal, adiciona-se o símbolo κE ao nome entre parênteses. E representa o átomo de ligação (e κ é kappa):

   $[Fe(\underline{N}CS)(OH_2)_5]^{2+}$ tiocianato(κN)pentaaqua(III)ferro

   $[Fe(NCS)(OH_2)_5]$[illegible] tiocianato(κS)pentaaqua(III)ferro

7. Se o complexo tem carga negativa total (um complexo aniônico), o sufixo –ato é adicionado à raiz do nome do metal. Se o símbolo do metal se origina do latim (como listado no Apêndice 2D), então a raiz latina é usada. Por exemplo, o símbolo do ferro é Fe, do latim *ferrum*. Assim, um complexo de ferro aniônico termina com –ferrato seguido pelo número de oxidação do metal em algarismos romanos.

   $[Fe(CN)_6]$[illegible] íon hexacianetoferrato(II)

   $[Ni(CN)_4]$[illegible] íon tetracianetoniquelato(II)

8. O nome dos compostos de coordenação (diferentemente dos cátions e ânions complexos) é construído como o dos compostos comuns, com o ânion (possivelmente complexo) mencionado antes do cátion (possivelmente complexo):

   $NH_4[PtCl_3(NH_3)]$ aminatricloridoplatinato(II) de amônio

   $[Cr(NH_3)_4(OH)_2]Br$ brometo de tetraaminadi-hidroxidocrômio(III)

Esse procedimento está ilustrado no Exemplo 16.1.

EXEMPLO 16.1

Dar nomes aos complexos e compostos de coordenação

(a) Dê um nome ao composto de coordenação $[Co(NH_3)_4(OH$[illegible]$)]$[illegible]SO_4[illegible]. (b) Escreva a fórmula do diclorido bis(oxalato)platinato(IV) de sódio.

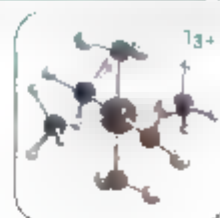
PLANEJE Aplique as regras da Caixa de Ferramentas 16.1.

Continua →

EXEMPLO 16.1 Continuação

RESOLVA

(a) Existem três íons SO_4^{2-} para cada dois íons complexos.

A carga do cátion complexo deve ser +3:
$[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$.

Todos os ligantes são neutros.

O cobalto está na forma de cobalto(III).

Existem três moléculas de NH_3 (amina) e três moléculas de H_2O (aqua). Amina precede aqua.

O nome do cátion é triaminatriaquacobalto(III) e o nome do composto é sulfato de triaminatriaquacobalto(III).

(b) Dois ligantes Cl^- e dois íons $C_2O_4^{2-}$ ligados a Pt^{4+}.

A carga do complexo é −2.

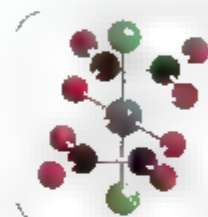
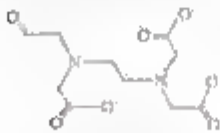



TABELA 16.4 Ligantes comuns

Fórmula*	Nome
Ligantes neutros	
OH_2	aqua
NH_3	amina
$\underline{N}O$	nitrosil
$\underline{C}O$	carbonil
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	etilenodiamina (en)[†]
$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	dietilenotriamina (dien)
Ligantes aniônicos	
F^-	fluorido
Cl^-	clorido
Br^-	bromido
I^-	iodido
OH^-	hidróxido
O^{2-}	óxido
$\underline{C}N^-$	ciancto-κC
$C\underline{N}^-$	isocianeto, cianeto-κN
$\underline{N}CS^-$	tiocianato-κN
$NC\underline{S}^-$	isotiocianato, tiocianato-κS
NO_2^- como $\underline{O}NO^-$	nitrito-κO
NO_2^- como $\underline{N}O_2^-$	nitro, nitrito-κN
CO_3^{2-} como $\underline{O}CO_2^{2-}$	carbonato-κO
$C_2O_4^{2-}$ como $^-O_2CCO_2^-$	oxalato (ox)[†]
	etilenodiaminotetraacetato (edta)[§]
SO_4^{2-} como OSO_3^{2-}	sulfato

*Os átomos que se ligam ao átomo de metal estão sublinhados nos casos ambíguos.
[†]Bidentado (liga-se a dois sítios).
[‡]Tridentado (liga-se a três sítios).
[§]Hexadentado (liga-se a seis sítios).

Segundo a Tabela 16.4, o símbolo de oxalato é ox, Cl precede ox, o uso de "bis" indica a presença de dois ligantes oxalato, bis é usado em vez de "di" porque oxalato é polidentado (neste caso, bidentado, com dois pontos de ligação).

O ânion complexo é $[PtCl_2(ox)_2]^{2-}$.
O composto é $Na_2[PtCl_2(ox)_2]$

Teste 16.3A (a) Dê o nome do composto $[Fe(OH)(OH_2)_5]Cl_2$. (b) Escreva a fórmula do diaquabis(oxalato)cromato(II) de potássio.

[*Resposta:* (a) cloreto de pentaaqua-hidroxidoferro(III); (b) $K_2[Cr(OH_2)_2(ox)_2]$]

Teste 16.3B (a) Dê o nome do composto $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$. (b) Escreva a fórmula do brometo de tetraaminodiaquacrômio(III).

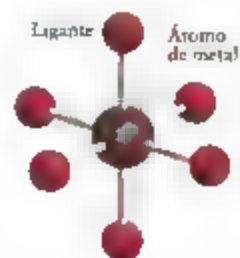
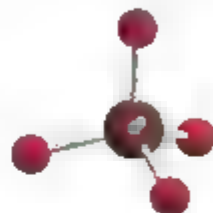
Forma-se um complexo entre um ácido de Lewis (o átomo ou íon de metal) e um certo número de bases de Lewis (os ligantes).

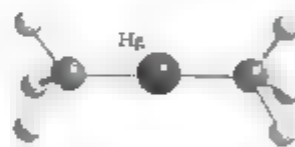
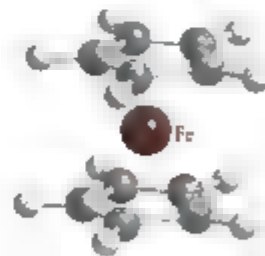
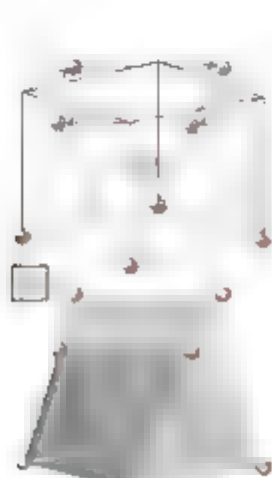
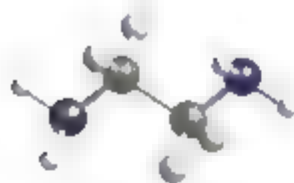
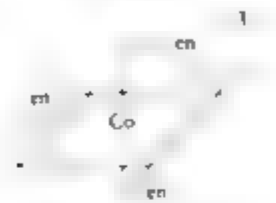
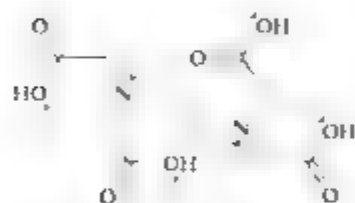
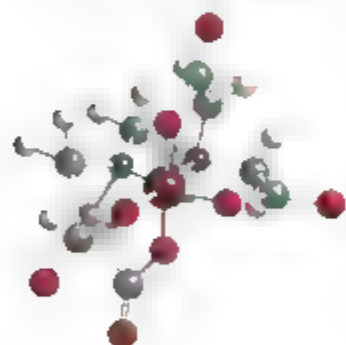
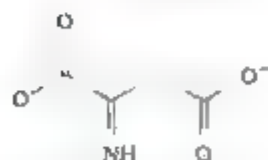
16.6 Formas dos complexos

A riqueza da química de coordenação é aumentada pela variedade de formas que seus complexos podem adotar. Os complexos mais comuns têm número de coordenação 6. Essas espécies têm, quase todas, seus ligantes nos vértices de um octaedro regular, com o íon metálico no centro, e são chamadas de **complexos octaédricos** (1). Um exemplo de complexo octaédrico é o íon hexacianetoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Os próximos complexos mais comuns têm número de coordenação 4. Existem duas formas típicas com esse número de coordenação. Em um **complexo tetraédrico**, os quatro ligantes localizam-se nos vértices de um tetraedro regular, como no íon tetraclorídocobalto(II), $[CoCl_4]^{2-}$ (2). Um arranjo alternativo, mais frequente no caso de átomos e íons com configuração eletrônica d^8, como Pt^{2+} e Au^{3+}, tem os ligantes nos vértices de um quadrado, originando os **complexos quadrado-planares** (3).

Muitas outras formas são possíveis para os complexos. As mais simples são as lineares, com número de coordenação 2. Um exemplo é o dimetil-mercúrio(0), $[Hg(CH_3)_2]$ (4), que é um composto tóxico formado pela ação de bactérias em soluções de íons Hg^{2+} em água. Números de coordenação superiores a 12 são encontrados para os membros do bloco f, mas são raros para os do bloco d. Um tipo interessante de composto do bloco d é o ferroceno, di(ciclo-pentadienil)ferro(0), $[Fe(C_5H_5)_2]$ (5). O ferroceno é muito propriamente chamado de "composto sanduíche" com os dois ligantes ciclopentadienila sendo o "pão" e o átomo de metal o "recheio". O nome formal dos compostos sanduíche é **metaloceno**.

São também conhecidos complexos de molibdênio e tungstênio com oito ligantes. Esses complexos têm a forma de antiprismas (6) e de dodecaedros (7). Entretanto, complexos com mais de seis ligantes são raros.

1 Um complexo octaédrico

2 Um complexo tetraédrico

3 Um complexo quadrado-planar

4 Dimetil-mercúrio(0)

5 Ferroceno, $Fe(C_5H_5)_2$

6 Antiprisma quadrado 7 Complexo dodecaédrico

8 Etilenodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$

9 $[Co(en)_3]^{3+}$

10 Ácido etilenodiaminotetraacético

Alguns ligantes são **polidentados** ("muitos dentes") e podem ocupar simultaneamente mais de um sítio de ligação. Em cada lado da molécula de dois dentes (isto é, bidentada) de etilenodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (**8**), existe um átomo de nitrogênio com um par isolado de elétrons. Esse ligante é amplamente utilizado na química de coordenação e é abreviado como en, como, por exemplo, no tris(etilenodiamina)cobalto(III), $[Co(en)_3]^{3+}$ (**9**). O átomo de metal em $[Co(en)_3]^{3+}$ fica no centro dos três ligantes, como se estivesse preso pelas garras das três moléculas. Esse é um exemplo de um **quelato** (a palavra grega para "garra"), isto é, um complexo que contém um ou mais ligantes, que formam um anel de átomos que inclui o átomo central de metal. Existem poucos ligantes hexadentados, mas um exemplo comum é o íon etilenodiaminatetraacetato, edta (o ácido totalmente protonado está em **10** e as setas em vermelho indicam os pontos de ligação). Esse ligante forma complexos com muitos íons de metais, inclusive com Pb^{2+} (**11**) e, por isso, é usado como antídoto para envenenamento por chumbo.

A produção de alguns quelatos libera produtos químicos tóxicos, como cianetos, no ambiente. Entretanto, novos tipos de quelatos que **sequestram** metais do bloco d, ligando-se a eles e removendo-os da solução, podem solucionar alguns dos problemas ambientais mais difíceis. O agente quelante iminodissuccinato (**12**) pode retirar íons de soluções usadas no desenvolvimento de fotografias e da água potável, e serve como aditivo não tóxico de detergentes. Ele se degrada rapidamente a produtos não tóxicos no ambiente. Outros quelatos ambientalmente aceitáveis aceleram a ação do peróxido de hidrogênio e a combinação deles está substituindo os alvejantes à base de cloro na produção de papel, diminuindo fortemente a liberação de poluentes tóxicos no ambiente.

Os ligantes quelantes são bastante comuns na natureza. Musgos e liquens secretam ligantes quelantes para capturar íons de metais essenciais das rochas sobre as quais eles crescem. A formação de quelatos também é a base da estratégia do corpo na produção da febre quando infectado por uma bactéria. A temperatura alta mata a bactéria pela diminuição de sua capacidade de sintetizar um determinado ligante que é quelante de ferro.

Os complexos com número de coordenação 6 tendem a ser octaédricos. Os complexos de número de coordenação 4 podem ser tetraédricos ou quadrado-planares. Os ligantes polidentados formam quelatos.

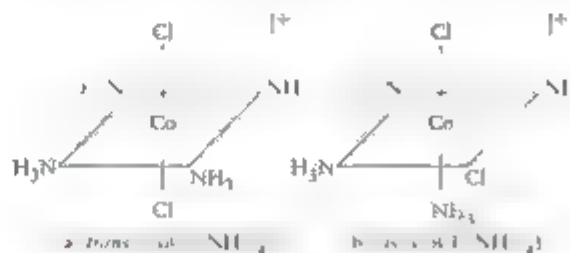
11 Um complexo de edta

12 Íon iminodissuccinato

A isomeria é muito importante na química orgânica e esse tópico será desenvolvido novamente na Seção 18.2.

16.7 Isômeros

Muitos complexos e compostos de coordenação existem como **isômeros**, isto é, compostos que contêm o mesmo número dos mesmos átomos, mas em arranjos diferentes. Por exemplo, os íons mostrados em (**13a**) e (**13b**) diferem somente na posição dos ligantes Cl^-, mas eles são espécies diferentes, porque têm propriedades físicas e químicas diferentes. A isomeria não tem só interesse acadêmico. Por exemplo, só um dos isômeros de algumas drogas anticâncer baseadas em complexos de platina são ativas. O complexo tem de ter a forma adequada para interagir com as moléculas de DNA.

(a) *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (b) *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

13

A Figura 16.19 resume os tipos de isomeria. As duas maiores classes de isômeros são os **isômeros estruturais**, no qual os átomos estão ligados a vizinhos diferentes, e os **estereoisômeros**, nos quais os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, porém em diferentes arranjos no espaço. Os isômeros estruturais dos compostos de coordenação podem ser subdivididos em isômeros de ionização, de hidratação, de ligação e de coordenação.

Os **isômeros de ionização** diferem pela troca de um ligante por um ânion ou molécula neutra fora da esfera de coordenação. Por exemplo, $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ e $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$

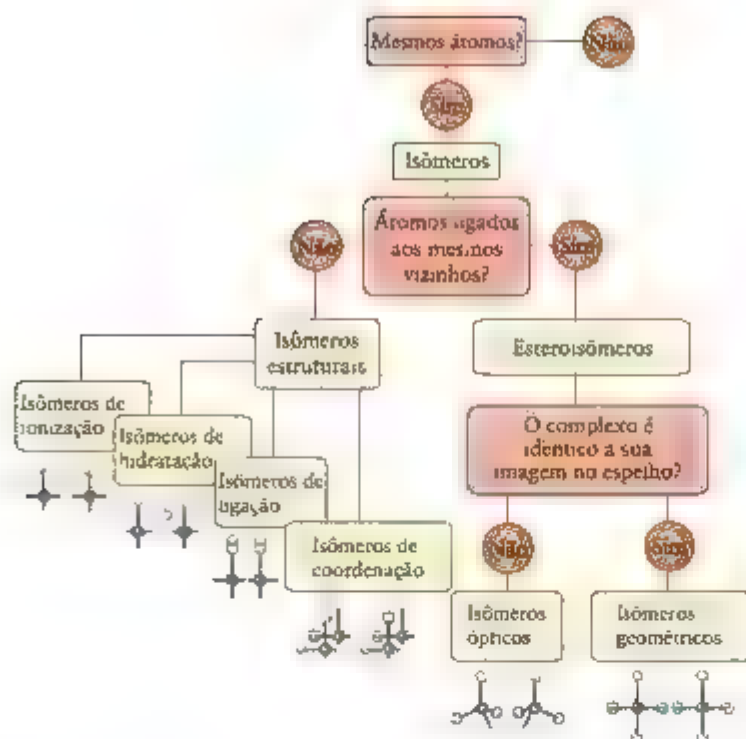



FIGURA 16.19 Vários tipos de isomeria em compostos de coordenação

são isômeros de ionização, porque o íon Br^- é um ligante do cobalto no primeiro, porém é um ânion acompanhante no último. Os dois compostos podem ser distinguidos por suas propriedades químicas diferentes, porque o íon ligado não está disponível para reações. Assim, a adição de um sal de bário leva à precipitação de sulfato de bário de uma solução de $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$, mas não de uma solução de $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

Os **isômeros de hidratação** diferem pela troca entre uma molécula de H_2O e um outro ligante da esfera de coordenação (Fig. 16.20). Por exemplo, o cloreto de crômio(III) hexa-hidratado, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, sólido, pode ser um de três compostos: $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ e $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$. Os isômeros podem, com frequência, ser distinguidos pela estequiometria de reações em que ocorre troca entre o íon e água.

Por exemplo, 2 mols de AgCl podem precipitar de 1 mol de $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$, porém só 1 mol de $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$ precipita.

FIGURA 16.20 Isômeros de hidratação. Em (a), a molécula de água faz parte do solvente vizinho. Em (b), a molécula de água faz parte da esfera de coordenação, e um ligante (esfera verde) passa a fazer parte da solução.

Teste 16.4A Quando excesso de nitrato de prata é adicionado a 0,0010 mol de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ em água, formam-se 0,0010 mol de AgCl. Qual é o isômero presente?

[*Resposta*: $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$]

Teste 16.4B Quando excesso de nitrato de prata é adicionado a 0,0010 mol de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ em água, formam-se 0,0030 mol de AgCl. Qual é o isômero presente?

Os **isômeros de ligação** diferem na identidade do átomo usado por um dado ligante para ligar-se ao íon do metal (Fig. 16.21). Os ligantes comuns que apresentam isomeria de ligação são SCN^- *versus* NCS^-, NO_2^- *versus* ONO^- e CN^- *versus* NC^-, em que o átomo que faz a coordenação é escrito em primeiro lugar em cada par. Por exemplo, NO_2^- pode formar $[CoCl(NH_3)_4(NO_2)]^+$ e $[CoCl(NH_3)_4(ONO)]^+$. No novo sistema de nomenclatura, o átomo com o qual o ligante se coordena é sublinhado e esses complexos seriam representados como $[CoCl(NH_3)_4(\underline{N}O_2)]^+$ e $[CoCl(NH_3)_4(\underline{O}NO)]^+$, respectivamente. O nome usado para especificar o ligante é diferente em cada caso. Por exemplo, nitro (nome moderno: nitrito-(κN) significa que a ligação é feita pelo átomo de N, e nitrito (nome moderno: nitrito-κO), que a ligação é feita pelo átomo de O. A Tabela 16.4 mostra os nomes usados para esses ligantes, também chamados de ligantes **ambidentados**, que podem se ligar por átomos de elementos diferentes.

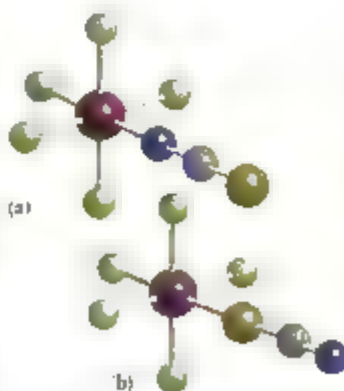



FIGURA 16.21 Isômeros de ligação. Em (a), o ligante (aqui, NCS^-) está ligado pelo átomo de N. Em (b), ele está ligado pelo átomo de S.

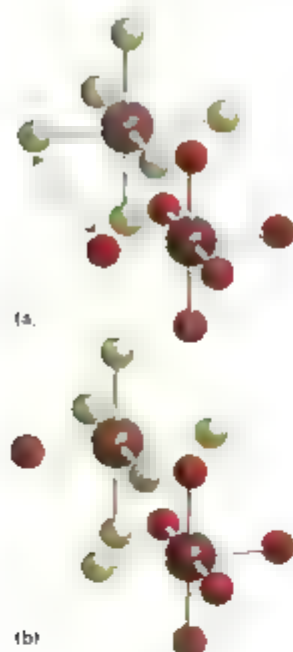



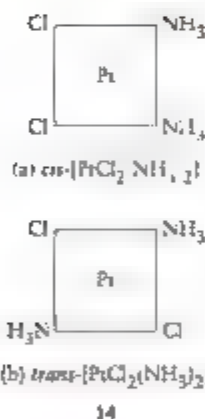
FIGURA 16.22 Os compostos das partes (a) e (b) são isômeros de coordenação. Nesses compostos, um ligante foi trocado entre os complexos catiônico e aniônico.

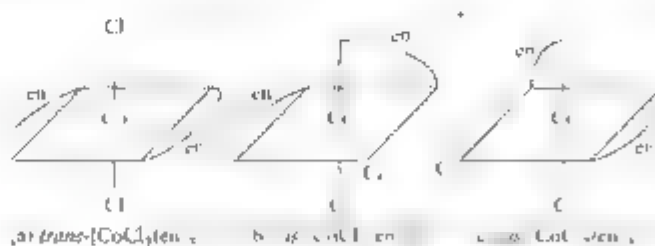
Os **isômeros de coordenação** diferem pela troca de um ou mais ligantes entre cátions e ânions complexos (Fig. 16.22). Por exemplo, $[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ e $[Fe(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ são isômeros de coordenação.

> **Teste 16.5A** Identifique o tipo de isômeros representados por cada um dos seguintes pares: (a) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ e $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; (b) $[Cr(OH)_2(NH_3)_4]Br$ e $[CrBr(OH)(NH_3)_4]OH$.
>
> [***Resposta:*** (a) Coordenação; (b) ionização]
>
> **Teste 16.5B** Identifique o tipo de isômeros representados por cada um dos seguintes pares: (a) $[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$ e $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$; (b) $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ e $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

Embora eles sejam construídos com o mesmo número e tipo de átomos, os *isômeros estruturais* têm fórmulas químicas diferentes, porque as fórmulas mostram como os átomos estão agrupados dentro e fora da esfera de coordenação. Os *estereoisômeros*, por outro lado, têm a mesma fórmula química, porque seus átomos têm o mesmo padrão nas esferas de coordenação, mas diferem pelo arranjo dos ligantes no espaço. Existem dois tipos de estereoisomeria, a geométrica e a óptica.

Nos **isômeros geométricos**, os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, mas têm orientação espacial diferente, como em (13a) e (13b): o isômero com os ligantes Cl em lados opostos do átomo central é chamado de *isômero trans*, e o isômero com os ligantes no mesmo lado é chamado de *isômero cis*. Pode ocorrer isomeria geométrica nos complexos quadrado-planares e octaédricos, mas não nos complexos tetraédricos, porque nestes qualquer par de vértices é equivalente a qualquer outro par. As propriedades químicas e fisiológicas dos isômeros geométricos podem ser muito diferentes. Por exemplo, *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**14a**) é usado na quimioterapia do câncer, mas o *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**14b**) é terapeuticamente inativo. Os **isômeros ópticos** são imagens no espelho um do outro e não são superponíveis (Fig. 16.23). A isomeria óptica e a isomeria geométrica podem ocorrer simultaneamente nos complexos octaédricos, como em $[CoCl_2(en)_2]^+$: o isômero trans (**15a**) é verde e as duas alternativas de isômero cis (**15b**) e (**15c**), que são isômeros ópticos um do outro, são violetas. Também podem ocorrer isômeros ópticos quando quatro grupos diferentes formam um complexo tetraédrico, mas não quando eles formam um complexo quadrado-planar.

14

O nome *enantiômero* vem da palavra grega para "ambas as partes".

15

Um **complexo quiral** não é idêntico a sua imagem no espelho. Assim, todos os isômeros ópticos são quirais. Dizemos, então, que os isômeros cis de $[CoCl_2(en)_2]^+$ são quirais e que um complexo quiral e sua imagem no espelho formam um par de **enantiômeros**. O isômero trans se superpõe a sua imagem no espelho. Complexos com essa propriedade são chamados de **aquirais**. Os enantiômeros diferem em uma propriedade física: as moléculas quirais exibem **atividade óptica**, a propriedade de girar o plano de polarização da luz (Quadro 16.2). Na luz comum, o movimento das ondas se faz em direções aleatórias em torno de sua direção de propagação. Na luz plano-polarizada, as ondas permanecem em um único

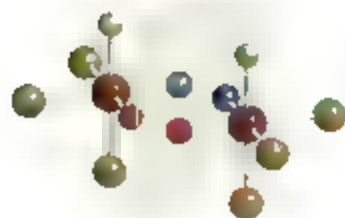



FIGURA 16.23 Isômeros ópticos. Os dois complexos são a imagem um do outro no espelho. Não importa como os complexos girem, eles não se superpõem.

QUADRO 16.2 Como podemos saber... que um complexo é opticamente ativo?

O campo elétrico da luz ordinária oscila em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. Na luz plano-polarizada, o campo elétrico da radiação eletromagnética oscila em um único plano. Podemos obter a luz plano-polarizada fazendo passar a luz comum, não polarizada, através de um polarizador, feito com um material que só permite a passagem da luz se o campo elétrico estiver alinhado em uma determinada direção.

Uma substância opticamente ativa, como os compostos quirais, gira o plano de polarização de um feixe de luz por um ângulo que depende da substância, de sua concentração e do comprimento da célula da amostra. A luz polarizada passa através de uma célula de amostra com cerca de 10 cm de passo óptico. Para detectar a quiralidade, uma solução do complexo quiral de concentração conhecida é colocada na célula. Quando a luz emerge no outro lado da célula, o ângulo do plano de polarização girou em relação ao ângulo original. Para determinar o ângulo, faz-se passar a luz através de um analisador que contém outro filtro polarizador. O filtro é girado até que a intensidade da luz que passa pelo polarizador, pela amostra e pelo analisador atinja sua intensidade máxima. O ângulo do plano de polarização corresponde a essa posição de máximo. Se a amostra não é opticamente ativa, o analisador dá a intensidade máxima no ângulo 0°. A amostra é opticamente ativa se o ângulo de rotação é diferente de 0°. O valor real depende da identidade do complexo, de sua concentração, do comprimento de onda da luz e do passo óptico da célula de amostra.

Um polarímetro determina a atividade óptica de uma substância ao medir o ângulo de rotação do plano da luz plano-polarizada provocado pela amostra.

A determinação do ângulo de rotação é chamada de *polarimetria*. Em alguns casos, ela pode ajudar o químico a seguir uma reação. Por exemplo, se uma reação destrói a quiralidade de um complexo, então o ângulo de rotação óptica diminui com o tempo, enquanto a concentração do complexo cai.

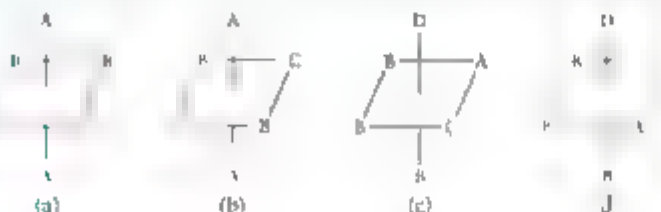
plano (Fig. 16.24). A luz plano-polarizada pode ser produzida pela passagem da luz comum através de um filtro especial, como o material usado nas lentes polarizadas dos óculos de sol. Um dos enantiômeros de um complexo quiral gira o plano de polarização no sentido horário, e sua imagem no espelho gira o plano pelo mesmo ângulo, porém no sentido contrário. Os complexos aquirais não são opticamente ativos: eles não giram o plano de polarização da luz polarizada.

Alguns complexos são sintetizados em laboratório na forma de **misturas racêmicas**, isto é, misturas de enantiômeros em proporções iguais. Como os enantiômeros giram o plano de polarização da luz em sentidos opostos, as misturas racêmicas não são opticamente ativas.

FIGURA 16.24 A luz plano-polarizada é formada pela radiação em que o movimento das ondas ocorre em um único plano (como representado pelo plano à esquerda). Quando luz desse tipo atravessa uma solução que contém uma substância opticamente ativa, o plano de polarização gira de um ângulo característico que depende da concentração do soluto e do passo óptico através da amostra (à direita).

EXEMPLO 16.2

Identificação da isomeria óptica

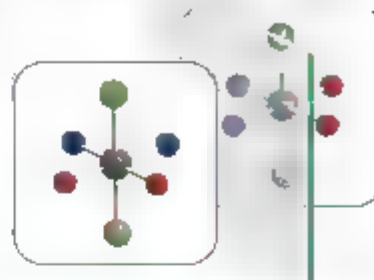
Quais dentre os seguintes complexos são quirais e formam pares de enantiômeros?

PLANEJE Desenhe a imagem de cada um dos complexos no espelho e gire mentalmente o complexo original. Decida se a rotação faz a molécula original coincidir com a imagem no espelho. Se não, o complexo é quiral. Determine que complexos formam pares de enantiômeros encontrando os pares formados por complexos que não são imagens sobrepostas no espelho um do outro. Se imaginar a estrutura tridimensional é difícil, construa modelos simples de papel dos complexos.

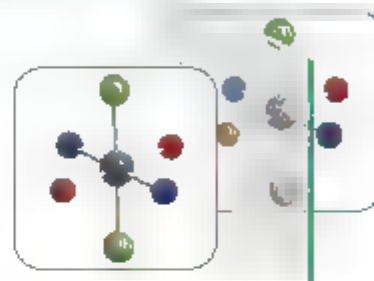
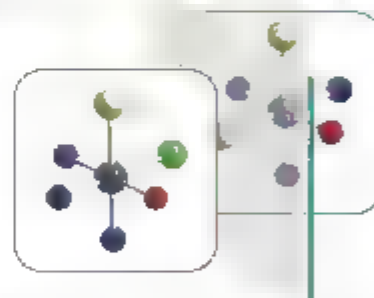
Continua →

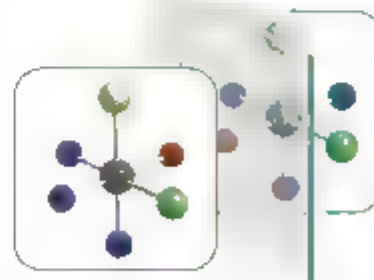
EXEMPLO 16.2 *Continuação*

RESOLVA A imagem de cada complexo no espelho está à direita de cada par.

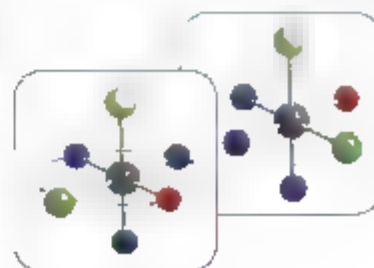
(a) Se giramos a imagem no espelho em torno do eixo vertical, obteremos uma estrutura idêntica à do complexo original, logo sobreposta a ele.

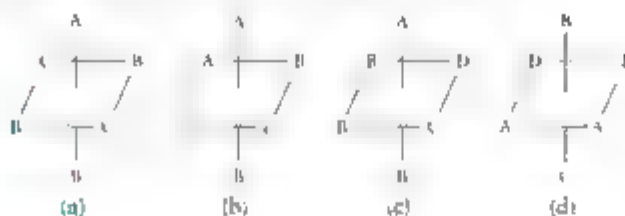
Não é quiral.

(b) A imagem no espelho se superpõe ao original.

Não é quiral.

(c) Nenhuma rotação é capaz de fazer o complexo coincidir com sua imagem no espelho.

Quiral.

(d) Nenhuma rotação é capaz de fazer o complexo coincidir com sua imagem no espelho.

Quiral.

Quando a imagem no espelho de (c) gira 90° em torno do eixo vertical, ela é igual ao complexo (d).

(c) e (d) formam um par de enantiômeros.

Teste 16.6A Repita o Exemplo 16.2 para os seguintes complexos:

(a) (b) (c) (d)

[*Resposta:* (a) Não é quiral; (c) quiral; (b, d) quiral e par de enantiômeros]

Teste 16.6B Repita o Exemplo 16.2 para os seguintes complexos:

As variedades de isomeria estão resumidas na Fig. 16.19. Os isômeros ópticos giram o plano da luz em sentidos opostos.

ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DOS COMPLEXOS

A característica mais notável de muitos complexos de coordenação é que eles são coloridos ou paramagnéticos, ou ambos. De onde vem essas propriedades? Para descobrir, é necessário entender as estruturas eletrônicas dos complexos, os detalhes das ligações e a distribuição de seus elétrons.

Existem duas teorias principais de ligação nos complexos dos metais d. A "teoria do campo cristalino" foi desenvolvida para explicar a cor dos sólidos, particularmente o rubi, que deve sua cor aos íons Cr^{3+}, e depois adaptada para outros complexos. A teoria do campo cristalino é simples de aplicar e permite fazer uso de predições úteis com muito pouco trabalho. Entretanto, ela não explica todas as propriedades dos complexos. Uma abordagem mais sofisticada, a "teoria do campo ligante" (Seção 16.12), baseia-se na teoria dos orbitais moleculares e dá explicações mais detalhadas.

16.8 Teoria do campo cristalino

A teoria do campo cristalino usa uma visão muito simplificada do ambiente do átomo de metal (ou íon) central: ela supõe que cada ligante pode ser representado por uma carga pontual negativa. Essas cargas negativas representariam os pares de elétrons isolados dos ligantes, dirigidos para o átomo central de metal (Fig. 16.25). Como o átomo de metal que está no centro de um complexo tem, normalmente, carga positiva, ocorre atração com as cargas negativas que representam os ligantes e consequente formação do complexo. Entretanto, em muitos casos ainda existem elétrons d no íon de metal central e as cargas pontuais que representam os ligantes interagem diferentemente, de acordo com o orbital d. A teoria do campo cristalino explora essas diferenças e as usa para explicar as propriedades ópticas e magnéticas do complexo.

Como um exemplo, examinemos um complexo d^1 octaédrico, contendo um íon Ti^{3+}. Em um íon Ti^{3+} livre, os cinco orbitais 3d têm a mesma energia e o elétron d pode ocupar qualquer um deles. Entretanto, quando um íon Ti^{3+} dissolve em água, seis moléculas de H_2O o cercam e formam um complexo $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$. As seis cargas pontuais que representam os ligantes ficam em lados opostos do íon de metal central ao longo dos eixos *x*, *y* e *z*. De acordo com a Figura 16.26, podemos ver que três desses orbitais (d_{xy}, d_{yz} e d_{zx}) têm seus lobos dirigidos para uma direção entre as cargas. Esses três orbitais d são chamados de **orbitais** t_{2g} na teoria do campo cristalino. Os outros dois orbitais (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$),

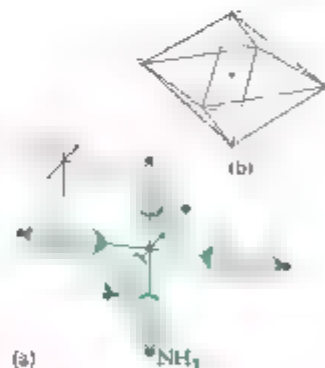



FIGURA 16.25 Na teoria do campo cristalino dos complexos, os pares isolados de elétrons (a) que servem de sítios de bases de Lewis nos ligantes são tratados (b) como cargas pontuais negativas.

As denominações t_{2g} e e_g são derivadas da teoria de grupos, a teoria matemática da simetria. A letra g indica que o orbital não muda de sinal quando partimos de qualquer ponto, passamos pelo núcleo e terminamos no ponto correspondente do outro lado do núcleo.

Animação 16.26

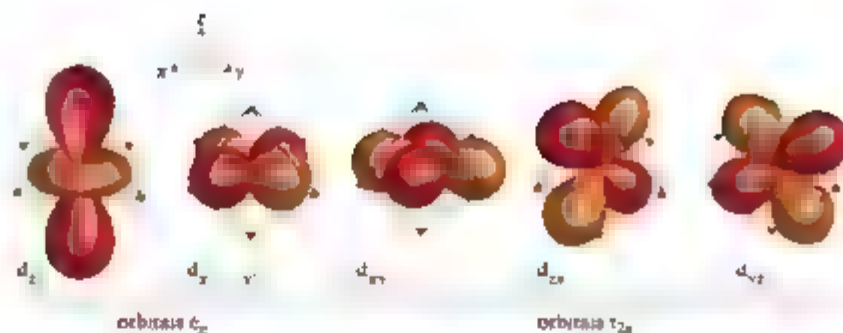



FIGURA 16.26 Em um complexo octaédrico com um átomo ou íon central de metal d, um orbital d_{xy} se dirige para um ponto entre dois ligantes e um elétron que o ocupa tem energia relativamente baixa. O mesmo abaixamento de energia ocorre para os orbitais d_{yz} e d_{zx}. Um orbital d_{z^2} se dirige para dois ligantes e um elétron que o ocupa tem energia relativamente alta. O mesmo aumento de energia ocorre para um elétron $d_{x^2-y^2}$.

têm lobos que apontam diretamente para as cargas pontuais, são chamados de **orbitais e_g**. Como as cargas pontuais que representam os ligantes repelem os elétrons dos orbitais d, a energia do elétron d aumenta, porém menos se ele ocupa um orbital e_g do que se ocupa um orbital t_{2g}.

Para expressar o fato de que em um complexo octaédrico um elétron tem energias diferentes se ocupa orbitais diferentes, dizemos que os três orbitais t_{2g} têm energia mais baixa do que os dois orbitais e_g. A estabilidade do complexo depende da energia de interação entre o íon central positivo e seus ligantes. Normalmente a diferença de energia dos elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g só explica cerca de 10% da energia total de interação entre o íon central e seus ligantes, mas é o fator mais importante na determinação das propriedades ópticas e magnéticas do complexo.

O diagrama de níveis de energia da Figura 16.27 ajuda a resumir essas ideias. A separação das energias entre os dois conjuntos de orbitais é chamada de **desdobramento do campo ligante**, Δ_O (O indica octaedro). Os três orbitais t_{2g} têm energia $\frac{2}{5}\Delta_O$ abaixo da energia média dos orbitais d no complexo, e os dois orbitais e_g têm energia $\frac{3}{5}\Delta_O$ acima da média. Como os orbitais t_{2g} têm a energia menor, podemos predizer que, no estado fundamental do complexo $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, o elétron ocupa um deles, de preferência a um dos orbitais e_g, e, então, a configuração de menor energia do elétron no complexo é t_{2g}^1. Essa configuração do estado fundamental está representada no diagrama de caixas em (16).

O único elétron d do complexo octaédrico $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ pode ser excitado do orbital t_{2g} para um dos orbitais e_g se absorver um fóton de energia Δ_O (Fig. 16.28). Quanto maior for o desdobramento, mais curto o comprimento de onda da radiação eletromagnética absorvida pelo complexo. Portanto, podemos usar o comprimento da radiação eletromagnética absorvida por um complexo para determinar o desdobramento do campo ligante.

FIGURA 16.27 Níveis de energia dos orbitais d em um complexo octaédrico com um desdobramento Δ_O do campo ligante. A linha horizontal no centro à esquerda representa a energia média dos orbitais d no momento da formação do complexo. As linhas à direita mostram a modificação das energias devido à interação diferente com os ligantes. Cada orbital, representado por uma caixa, pode acomodar dois elétrons.

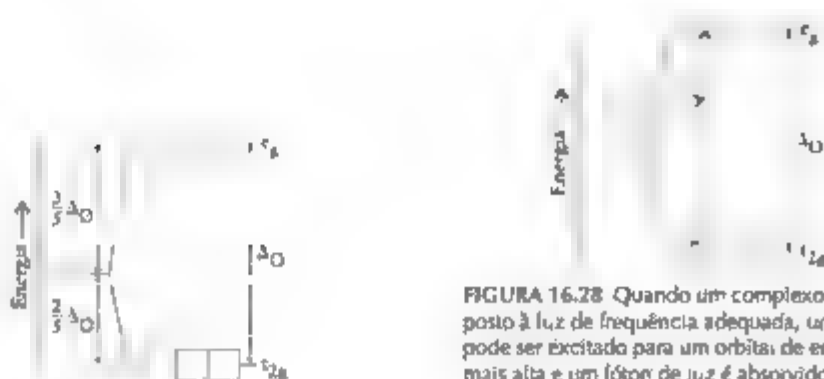



FIGURA 16.28 Quando um complexo é exposto à luz de frequência adequada, um elétron pode ser excitado para um orbital de energia mais alta e um fóton de luz é absorvido.

EXEMPLO 16.3

Determinação do desdobramento do campo ligante

O complexo $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 510 nm. Qual é o desdobramento do campo ligante do complexo em quilojoule por mol ($kJ \cdot mol^{-1}$)?

PLANEJE Como a energia do fóton é $h\nu$, em que h é a constante de Planck e ν (nu) é a frequência da radiação, ele pode ser absorvido se $h\nu = \Delta_O$. O comprimento de onda, λ (lambda), da luz está relacionado com a frequência por $\lambda = c/\nu$, em que c é a velocidade da luz (Seção 1.2). Assim, o comprimento de onda da luz absorvida e o desdobramento do campo ligante estão relacionados por

$$\Delta_O = \frac{hc}{\lambda}$$

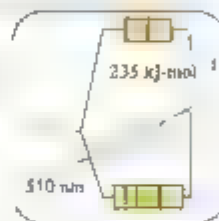
Para descrever o desdobramento do campo ligante como energia molar multiplique essa expressão pela constante de Avogadro:

$$\Delta_O = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

RESOLVA Como o comprimento de onda absorvido é 510 nm (correspondente a $5{,}10 \times 10^{-7}$ m), segue-se que o desdobramento do campo ligante é:

De $\Delta_O = N_A hc/\lambda$,

$$\Delta_O = \frac{(6{,}022 \times 10^{23}\,mol^{-1}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\,J \cdot s) \times (2{,}998 \times 10^{8}\,m \cdot s^{-1})}{5{,}10 \times 10^{-7}\,m}$$

$$= 2{,}35 \times 10^{5}\,J \cdot mol^{-1} = 235\,kJ \cdot mol^{-1}$$

Teste 16.7A O complexo $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 700. nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

[***Resposta:*** $171\,kJ \cdot mol^{-1}$]

Teste 16.7B O complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ absorve luz de comprimento de onda 305 nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

As energias relativas dos orbitais d são diferentes em complexos de formas diferentes. Por exemplo, em um complexo tetraédrico os três orbitais t_2 apontam mais diretamente para os ligantes do que os orbitais e. Em consequência, em um complexo tetraédrico, os orbitais t_2 têm energia maior do que os orbitais e (Fig. 16.29). O desdobramento do campo ligante, Δ_T (em que T indica tetraédrico), é geralmente menor do que nos complexos octaédricos, em parte porque existem menos ligantes a se repelir.

O subscrito g não é usado para identificar os orbitais em um complexo tetraédrico porque não há centro de simetria.

Ponto para pensar: Em que grupos você acha que os orbitais d estão desdobrados em um complexo quadrado-planar?

Nos complexos octaédricos, os orbitais eg (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) têm energia maior do que os orbitais t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} e d_{zx}). O oposto é verdadeiro para os complexos tetraédricos, nos quais o desdobramento do campo ligante é menor.

16.9 Série espectroquímica

Os diferentes ligantes afetam os orbitais d de um determinado átomo ou íon de metal em graus diferentes e, assim, produzem diferentes desdobramentos do campo ligante. Por exemplo, o desdobramento do campo ligante é muito maior no $[Fe(CN)_6]^{4-}$ do que no $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. As energias relativas dos desdobramentos produzidos por um determinado ligante são aproximadamente as mesmas, independentemente da identidade do metal d do complexo. Por isso, os ligantes podem ser arranjados em uma **série espectroquímica**, de acordo com as grandezas relativas dos desdobramentos de campo ligante que produzem (Fig. 16.30). Os ligantes que aparecem abaixo da linha horizontal da Figura 16.30 provocam um desdobramento pequeno do campo ligante e, por isso, são chamados de **ligantes de campo fraco**. Os que estão acima

FIGURA 16.29 Níveis de energia dos orbitais d em um complexo tetraédrico com o desdobramento de campo ligante Δ_T. Cada caixa (isto é, orbital) pode acomodar dois elétrons.

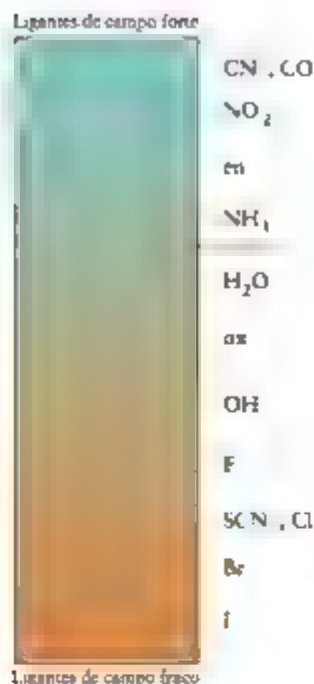



FIGURA 16.30 Série espectroquímica. Os ligantes de campo forte dão origem a grandes desdobramentos entre os orbitais t e os orbitais e, enquanto os ligantes de campo fraco dão origem somente a pequenos desdobramentos. A linha horizontal marca a fronteira aproximada entre as duas classes de ligantes. A mudança de cor representa o aumento da energia da luz absorvida quando a energia do campo aumenta.

da linha horizontal produzem um desdobramento maior do campo ligante e são chamados de **ligantes de campo forte**. O íon CN^- é, portanto, conhecido como um ligante de campo forte, enquanto a molécula H_2O é descrita como um ligante de campo fraco.

O conhecimento das energias relativas dos ligantes permite controlar a cor de um íon complexo e, como veremos na Seção 16.11, o magnetismo também. A substituição de um ligante por outro nos dá um controle químico sobre a cor. De modo semelhante, a substituição de ligantes de campo fraco por ligantes de campo forte (ou vice-versa) age como uma chave química para ligar e desligar o paramagnetismo. A idéia central é que o desdobramento do campo ligante afeta a configuração do complexo. Em um átomo isolado de metal, os cinco orbitais d têm a mesma energia. Os elétrons devem, portanto, ocupar cada orbital separadamente (regra de Hund, Seção 1.13), até que os cinco elétrons estejam acomodados. Quando, porém, um átomo é parte de um complexo, temos de considerar as diferenças de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g, porque a ordem de preenchimento dos orbitais depende dessa diferença.

Examinemos, primeiramente, o átomo ou íon de metal do centro de um complexo octaédrico. As energias dos orbitais d são desdobradas pelos ligantes, como pode se ver na Figura 16.27. Os três orbitais t_{2g} têm a mesma energia e ficam abaixo dos dois orbitais e_g. O único elétron de um complexo d^1 ocupa um dos orbitais t_{2g} e a configuração do estado fundamental é t_{2g}^1 (veja 16). Os dois elétrons de um complexo d^2 ocupam orbitais t_{2g} separados e dão origem à configuração t_{2g}^2 (17). Do mesmo modo, um complexo d^3 deve ter a configuração de estado fundamental t_{2g}^3 (18). De acordo com a regra de Hund, esses elétrons devem ter spins paralelos, porque esse arranjo corresponde à energia mais baixa.

Um complexo octaédrico d^4 apresenta um problema. O quarto elétron pode entrar em um orbital t_{2g}, resultando na configuração t_{2g}^4. Entretanto, para isso, ele deveria entrar em um orbital que já está semipreenchido e enfrentaria a forte repulsão do elétron já instalado (19). Para evitar essa repulsão, ele poderia ocupar um orbital e_g vazio, dando a configuração $t_{2g}^3e_g^1$ (20), mas agora enfrentaria a forte repulsão dos ligantes. A configuração de menor energia dentre essas duas depende dos ligantes presentes. Se Δ_O é grande (como no caso dos ligantes de campo forte), a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g é grande e a configuração t_{2g}^4 terá energia menor do que a configuração $t_{2g}^3e_g^1$. Se Δ_O é pequeno (como no caso dos ligantes de campo fraco), $t_{2g}^3e_g^1$ será a configuração de menor energia e será adotada pelo complexo.

Uma nota em boa prática: Note que uma configuração com um único elétron em um orbital é escrita com um sobrescrito 1, como em $t_{2g}^3e_g^1$, não $t_{2g}^3e_g$.

EXEMPLO 16.4

Predição da configuração eletrônica de um complexo

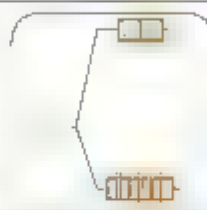
Prediga a configuração eletrônica de um complexo octaédrico d^5 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco, dando, em cada caso, o número de elétrons desemparelhados.

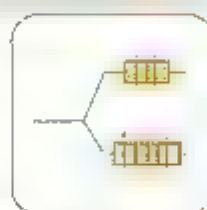
Antecipe (a) No caso dos ligantes de campo forte, os níveis de energia estão muito separados e devemos esperar que os elétrons se emparelhem nos orbitais de energia mais baixa, resultando em menos elétrons desemparelhados. (b) No caso dos ligantes de campo fraco, os níveis de energia estão mais próximos, logo devemos esperar que os elétrons ocupem todos os orbitais vazios, resultando no número máximo de elétrons desemparelhados.

PLANEJE Adicione elétrons aos orbitais de acordo com o princípio da construção, para obter a configuração de menor energia.

RESOLVA

(a) Como Δ_O é grande, todos os cinco elétrons entram em orbitais t_{2g} e quatro elétrons devem se emparelhar.

t_{2g}^5: 1 elétron desemparelhado

(b) Como Δ_O é pequeno, os cinco elétrons ocupam todos os cinco orbitais sem emparelhamento.

$t_{2g}^3e_g^2$: 5 elétrons desemparelhados

Avalie Como esperado, o número de elétrons desemparelhados é maior para ligantes de campo fraco do que para ligantes de campo forte.

Teste 16.8A Prediga as configurações eletrônicas e o número de elétrons desemparelhados de um complexo octaédrico d^6 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco.

[***Resposta:*** (a) t_{2g}^6, 0; (b) $t_{2g}^4e_g^2$, 4]

Teste 16.8B Prediga as configurações eletrônicas e o número de elétrons desemparelhados de um complexo octaédrico d^7 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco.

A Tabela 16.5 lista as configurações dos complexos octaédricos de d^1 até d^{10}, incluindo as configurações alternativas para os complexos octaédricos de d^4 a d^7. Um complexo d^n com

TABELA 16.5 Configuração eletrônica dos complexos d^n

Número de elétrons d	Configuração		
	Complexos octaédricos		Complexos tetraédricos
d^1	t_{2g}^1		e^1
d^2	t_{2g}^2		e^2
d^3	t_{2g}^3		$e^2t_2^1$
	Spin baixo	Spin alto	
d^4	t_{2g}^4	$t_{2g}^3e_g^1$	$e^2t_2^2$
d^5	t_{2g}^5	$t_{2g}^3e_g^2$	$e^2t_2^3$
d^6	t_{2g}^6	$t_{2g}^4e_g^2$	$e^3t_2^3$
d^7	$t_{2g}^6e_g^1$	$t_{2g}^5e_g^2$	$e^4t_2^3$
d^8	$t_{2g}^6e_g^2$		$e^4t_2^4$
d^9	$t_{2g}^6e_g^3$		$e^4t_2^5$
d^{10}	$t_{2g}^6e_g^4$		$e^4t_2^6$

o número máximo de elétrons desemparelhados é chamado de **complexo de spin alto**. Espera-se complexos de spin alto para os ligantes de campo fraco porque os elétrons podem ocupar facilmente os orbitais t_{2g} e e_g, e, assim, o maior número de elétrons tem spins paralelos. Um complexo d^n com o número mínimo de elétrons desemparelhados é chamado de **complexo de spin baixo**. Podemos esperar um complexo de spin baixo quando os ligantes são de campo forte, porque os elétrons entram nos orbitais t_{2g} até completá-los totalmente, ainda que tenham de emparelhar seus spins. Podemos prever quando um complexo octaédrico será de spin alto ou de spin baixo verificando a posição dos ligantes na série espectroquímica. Se eles são ligantes de campo forte, espera-se complexos de spin baixo e, se eles são de campo fraco, complexos de spin alto.

FIGURA 16.31 Em uma roda das cores, a cor da luz absorvida é a oposta da cor percebida. Por exemplo, um complexo que absorve luz laranja parece azul ao olho.

Os complexos tetraédricos são quase sempre de spin alto. Vimos que os desdobramentos de campo ligante são menores para os complexos tetraédricos do que para os complexos octaédricos. Assim, ainda que os ligantes sejam classificados como ligantes de campo forte para complexos octaédricos, o desdobramento é tão pequeno no complexo tetraédrico correspondente que os orbitais t_2 são energeticamente acessíveis.

As configurações eletrônicas dos átomos ou íons de metal do bloco d em complexos são obtidas pela aplicação do princípio da construção aos orbitais d, levando em conta a energia do desdobramento do campo ligante. A série espectroquímica resume as energias relativas dos desdobramentos do campo ligante.

FIGURA 16.32 Como $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ absorve a luz amarelo-esverdeada (de comprimentos de onda próximos a 510 nm), ele parece violeta sob a luz branca.

16.10 Cores dos complexos

A luz branca é uma mistura de todos os comprimentos de onda da radiação eletromagnética entre cerca de 400 nm (violeta) e cerca de 800 nm (vermelho). Quando alguns desses comprimentos de onda são removidos do feixe de luz branca pela passagem da luz através de uma amostra, a luz que passa não é mais branca a olho nu. Por exemplo, se a luz vermelha é retirada da luz branca por absorção, a luz que resta é de cor verde. Se a luz verde é removida, a luz que aparece é vermelha. Dizemos que as luzes vermelha e verde são cores **complementares** – a cor que permanece depois que a outra é removida (Fig. 16.31).

Pode-se ver na roda das cores que se uma substância parece azul (como no caso da solução de sulfato de cobre(II), por exemplo), é porque ela está absorvendo a luz laranja (580–620 nm). Igualmente, se conhecemos o comprimento de onda (e, portanto, a cor) da luz absorvida pela substância, então podemos prever a cor da substância pela cor complementar na roda das cores. Como o $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ absorve luz em 510 nm, que é a luz amarelo-esverdeada, o complexo aparece violeta (Fig. 16.32).

Como os ligantes de campo fraco levam a pequenos desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de baixa energia e alto comprimento de onda. As radiações de alto comprimento de onda correspondem à luz vermelha e, por isso, esses complexos têm cores próximas do verde. Como os ligantes de campo forte levam a grandes desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de alta energia e baixo comprimento de onda que corresponde ao violeta, no final do espectro visível. Espera-se que esses complexos tenham cores próximas do laranja e do amarelo (Fig. 16.33).

FIGURA 16.33 Efeito da mudança de ligantes com diferentes forças de campo na cor de complexos octaédricos de cobalto(III) em solução em água.

As cores que descrevemos têm origem nas **transições d-d**, nas quais um elétron é excitado de um orbital d para outro orbital d. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g. Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital e para um orbital t_2, porque a ordem das energias dos orbitais se inverte. Entretanto, existe outro tipo de transição, chamado de **transição de transferência de carga**, na qual um elétron é excitado do ligante para o átomo de metal ou vice-versa. As transições de transferência de carga são, com frequência, muito intensas e são a causa mais comum das cores dos complexos de metais d, como na transição responsável pela cor púrpura intensa dos íons permanganato, MnO_4^- (Fig. 16.34).

FIGURA 16.34 Em uma transição de transferência de carga do ligante para o metal, um elétron energeticamente excitado migra do ligante para o íon de metal central. Esse tipo de transição é responsável pela cor púrpura intensa do íon permanganato, MnO_4^-.

Nos complexos, as transições entre os orbitais d ou entre os ligantes e o átomo de metal dão origem à cor; os comprimentos de onda podem ser correlacionados com a magnitude do desdobramento do campo ligante.

16.11 Propriedades magnéticas dos complexos

Como vimos no Quadro 3.2, uma substância com elétrons desemparelhados é paramagnética e é atraída por um campo magnético. Uma substância sem elétrons desemparelhados é diamagnética e é empurrada para fora do campo magnético. Muitos complexos de metais d têm elétrons d desemparelhados e, portanto, são paramagnéticos. Acabamos de ver que os complexos d^n de spin alto têm mais elétrons desemparelhados do que os complexos d^n de spin baixo. O complexo de spin alto é, portanto, mais fortemente paramagnético e é atraído mais fortemente pelo campo magnético. Para ser de spin alto ou baixo, um complexo depende dos ligantes presentes. Os ligantes de campo forte criam uma grande diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g de um complexo octaédrico (Fig. 16.35). Seus complexos de d^4 a d^7, consequentemente, tendem a ser de spin baixo e diamagnéticos ou só fracamente paramagnéticos. Os ligantes de campo fraco criam uma pequena diferença de energia e, assim, os elétrons preenchem os orbitais de energia mais alta antes de se emparelhar nos orbitais de mais baixa energia. Seus complexos de d^4 a d^7, consequentemente, tendem a ser de spin alto e fortemente paramagnéticos.

FIGURA 16.35 (a) Um ligante de campo forte provavelmente dará origem a um complexo de spin baixo (nesse caso, a configuração é a do Fe^{2+}). (b) A substituição por ligantes de campo fraco provavelmente dará origem a um complexo de spin alto.

EXEMPLO 16.5

Determinação das propriedades magnéticas de um complexo

Compare as propriedades magnéticas do $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ com as do $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Antecipe Como H_2O é um ligante de campo fraco, devemos esperar o número máximo de elétrons desemparelhados, logo o complexo deve ter spin alto e ser paramagnético. O íon CN^- é de campo forte, logo seus complexos devem ter spin baixo e serem diamagnéticos.

PLANEJE Para predizer as propriedades magnéticas de um complexo, precisamos saber o número de elétrons do átomo ou íon central e a posição dos ligantes na série espectroquímica. Decida, pela posição na série espectroquímica, se os ligantes são de campo forte ou de campo fraco. Determine, então, se os complexos são de spin alto ou baixo.

RESOLVA

(a) Determine o número de elétrons d.

O íon Fe^{2+} é um íon d^6.

Mn Fe Co Ni
Tc Ru Rh

Classifique a força do ligante.

H_2O é um ligante de campo fraco.

Forte
H_2O
Fraco

Continua →

EXEMPLO 16.5 *Continuação*

Para um ligante de campo fraco prediga uma configuração de spin alto $t_{2g}^4e_g^2$.

$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ terá 4 elétrons desemparelhados, portanto, é paramagnético.

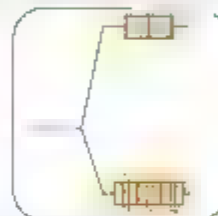
(b) Determine o número de elétrons d.

Fe^{2+} é um íon d^6.

Classifique a força do ligante

CN^- é um ligante de campo forte.

Para um ligante de campo forte prediga uma configuração de spin baixo t_{2g}^6.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ não terá elétrons desemparelhados, portanto é diamagnético.

Avalie Como esperado, o complexo aqua é paramagnético, e o complexo cianeto, diamagnético.

Teste 16.9A Que mudança podemos esperar no campo magnético quando os ligantes NO_2^- de um complexo octaédrico são substituídos por ligantes Cl^- se o complexo é (a) d^6 ou (b) d^3?

[*Resposta:* (a) O complexo torna-se paramagnético; (b) não há mudança nas propriedades magnéticas.]

Teste 16.9B Compare as propriedades magnéticas do $[Ni(en)_3]^{2+}$ com as do $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

As propriedades magnéticas de um complexo dependem da grandeza do desdobramento do campo ligante. Ligantes de campo forte tendem a formar complexos de spin baixo e a ser fracamente paramagnéticos, e os ligantes de campo fraco tendem a formar complexos de spin alto e a ser fortemente paramagnéticos.

16.12 Teoria do campo ligante

A teoria do campo cristalino baseia-se em um modelo de ligação muito simples. Por exemplo, os ligantes não são cargas pontuais. Eles são moléculas ou íons. A teoria deixa, também, muitas perguntas sem resposta. Por que, por exemplo, uma molécula eletricamente neutra como o CO é um ligante de campo forte, mas um íon com carga negativa como o Cl^- é um ligante de campo fraco?

Para melhorar o modelo das ligações nos complexos, os químicos retornaram à teoria geral de ligação – a teoria dos orbitais moleculares (Seção 3.9). A **teoria do campo ligante** descreve as ligações nos complexos em termos de orbitais moleculares construídos com os orbitais d do átomo de metal e os orbitais dos ligantes. Ao contrário da teoria do campo cristalino, que utiliza cargas pontuais para modelar o complexo, a teoria do campo ligante utiliza, mais realisticamente, ligações covalentes entre os ligantes e o átomo ou íon central de metal. Como veremos, muito do trabalho que desenvolvemos na descrição da teoria do campo cristalino pode ser transferido para a teoria do campo ligante. A grande diferença está na origem do desdobramento do campo ligante.

FIGURA 16.38 Efeito da ligação π sobre o desdobramento do campo ligante. (a) Nesse caso, o orbital antiligante π* do ligante ou tem energia alta demais para participar da ligação ou está ausente (como ocorre no caso de um ligante monoatômico como Cl⁻). (b) Nesse caso, o orbital antiligante π* do ligante combina em energia com o orbital do metal e formam-se as combinações ligante e antiligante da ligação metal-ligante.

Vamos, agora, supor que o ligante seja CO. O orbital que se superpõe aos orbitais t_{2g} do metal, nesse caso, tanto pode ser o orbital π completo como o orbital antiligante π* vazio da molécula. Acontece que este último orbital está mais próximo em energia dos orbitais do metal e, assim, tem papel dominante na formação da ligação com o metal, como na Figura 16.38b. Não existem elétrons do ligante para acomodar, porque seu orbital π* está vazio. Os n elétrons d entram, então, na combinação *ligante* da ligação metal-ligante. Como esse orbital molecular tem energia menor do que os orbitais t_{2g} originais, o desdobramento do campo ligante aumenta com a formação da ligação π e CO é um ligante de campo forte, apesar de ser eletricamente neutro.

De acordo com a teoria do campo ligante, o desdobramento do campo ligante é a energia da separação entre os orbitais moleculares não ligantes e antiligantes, construídos principalmente a partir dos orbitais d. Quando a ligação π é possível, o desdobramento do campo ligante diminui se o ligante fornece elétrons π e aumenta se o ligante não fornece elétrons π.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Explicar as tendências das propriedades físicas e químicas dos elementos do bloco d (Seções 16.1 e 16.2).

❑ 2 Descrever e escrever equações balanceadas das reações principais usadas na produção dos elementos da primeira coluna (Período 4) do bloco d e dos Grupos 11 e 12 (Seções 16.3 e 16.4).

❑ 3 Descrever os nomes, as propriedades e as reações de alguns dos principais compostos dos elementos da primeira coluna do bloco d (Seções 16.3 e 16.4).

❑ 4 Descrever a operação de um forno e como o aço é fabricado (Seção 16.3).

❑ 5 Dar o nome e escrever as fórmulas dos complexos de metais d (Caixa de Ferramentas 16.1 e Exemplo 16.1).

❑ 6 Identificar os pares de ionização, as ligações, os hidratos, a coordenação, os isômeros geométricos e ópticos (Testes 16.4 e 16.5 e Exemplo 16.2).

❑ 7 Determinar o desdobramento do campo ligante a partir do comprimento de onda da luz absorvida por um complexo (Exemplo 16.3).

❑ 8 Usar a série espectroquímica para prever o efeito de um ligante na cor, na configuração eletrônica e nas propriedades magnéticas de um complexo de metal d (Exemplos 16.4 e 16.5).

❑ 9 Descrever as ligações dos complexos de metal d em termos da teoria do campo ligante (Seção 16.12).

EXERCÍCIOS

Tendências das propriedades

O Apêndice 2 pode ajudar a resolver estas questões.

16.1 Que membros do bloco d, os do lado esquerdo ou os do lado direito, tendem a ter potenciais padrão mais fortemente negativos? Explique sua resposta.

16.2 Dê o nome de cinco elementos do bloco d que tenham potencial padrão positivo.

16.3 Identifique o elemento que tem o maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) vanádio e titânio; (b) prata e ouro; (c) vanádio e tântalo; (d) ródio e irídio.

16.4 Identifique o elemento que tem o maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) ferro e crômio; (b) paládio e platina; (c) tungstênio e rênio; (d) escândio e ítrio.

16.5 Identifique o elemento que tem o maior primeiro potencial de ionização em cada um dos seguintes pares: (a) ferro e níquel; (b) níquel e cobre; (c) ósmio e platina; (d) níquel e paládio; (e) háfnio e tântalo.

16.6 Identifique o elemento que tem o maior primeiro potencial de ionização em cada um dos seguintes pares: (a) manganês e cobalto; (b) manganês e rênio; (c) crômio e zinco; (d) crômio e molibdênio; (e) paládio e platina.

16.7 Explique por que a densidade do mercúrio (13,55 g·cm⁻³) é significativamente maior do que a do cádmio (8,65 g·cm⁻³), mas a densidade do cádmio é só um pouco maior do que a do zinco (7,14 g·cm⁻³).

16.8 Explique por que a densidade do vanádio (6,11 g·cm⁻³) é significativamente menor do que a do crômio (7,19 g·cm⁻³). O vanádio e o crômio cristalizam em uma rede cúbica de corpo centrado.

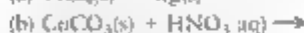
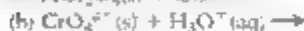
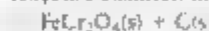
16.9 (a) Descreva a tendência da estabilidade dos estados de oxidação, de cima para baixo em um grupo do bloco d (por exemplo, do crômio ao molibdênio e depois o tungstênio). (b) Como essa tendência se compara com a tendência das estabilidades dos estados de oxidação observada nos elementos do bloco p, de cima para baixo em um grupo?

16.10 Que oxoânion, MnO_4^- ou WO_4^-, espera-se que seja o agente oxidante mais forte? Explique sua escolha.

16.11 Qual dos elementos, vanádio, crômio ou manganês, forma mais facilmente um óxido com fórmula MO_3? Explique sua resposta.

16.12 Qual dos elementos, escândio, molibdênio ou cobre, forma mais facilmente um cloreto com fórmula MCl_4? Explique sua resposta.

Exame de alguns elementos

16.13 Prediga os produtos principais de cada uma das seguintes reações e balanceie as reações simplificadas.
(a) $TiCl_4(s) + Mg(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CoCO_3(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$
(c) $V_2O_5(s) + Ca(l) \xrightarrow{\Delta}$

16.14 Prediga os produtos principais de cada uma das seguintes reações e balanceie as reações simplificadas.
(a) $FeCr_2O_4(s) + C(s) \longrightarrow$
(b) $CrO_4^{2-}(s) + H_3O^+(aq) \longrightarrow$
(c) $MnO_2(s) + Al(s) \xrightarrow{\Delta}$

16.15 Dê os nomes sistemáticos e as fórmulas químicas dos principais componentes de (a) rutilo; (b) hematita; (c) pirolusita; (d) cromita.

16.16 Dê os nomes sistemáticos e as fórmulas químicas dos principais componentes de (a) magnetita; (b) malaquita; (c) ilmenita; (d) calcocita.

16.17 (a) Que agente redutor é usado na produção de ferro a partir do minério? (b) Escreva as equações químicas da produção de ferro em um alto-forno. (c) Qual é a impureza principal do produto do alto-forno?

16.18 (a) Qual é o objetivo da adição de calcário no alto-forno? (b) Escreva as equações químicas das reações do calcário no alto-forno.

16.19 Use o Apêndice 2B para determinar se uma solução ácida de dicromato de sódio pode oxidar (a) íons brometo a bromo e (b) íons prata(I) a íons prata(II) em condições padrão.

16.20 Use o Apêndice 2B para determinar se uma solução ácida de permanganato de potássio pode oxidar (a) íons cloreto a cloro e (b) metal mercúrio a íons mercúrio(I) em condições padrão.

16.21 Escreva a equação química que descreve cada um dos seguintes processos: (a) V_2O_5 sólido reage com ácido para formar o íon VO^{2+}; (b) V_2O_5 sólido reage com base para formar o íon VO_4^{3-}.

16.22 Escreva a equação química que descreve cada um dos seguintes processos: (a) a produção de crômio pela reação térmita; (b) a corrosão do metal cobre pelo dióxido de carbono em ar úmido; (c) a purificação do níquel com o uso de monóxido de carbono.

16.23 Use as configurações eletrônicas para explicar por que o ouro e a prata são menos reativos do que o cobre.

16.24 Use as configurações eletrônicas para sugerir uma razão por que ferro(III) é facilmente preparado a partir do ferro(II), mas a conversão do níquel(II) e cobalto(II) a níquel(III) e cobalto(III) são muito mais difíceis.

16.25 (a) Explique por que a dissolução de um sal de crômio(III) produz uma solução ácida. (b) Explique por que a adição lenta de íons hidróxido a uma solução que contém íons crômio(III) produz inicialmente um precipitado gelatinoso que a seguir se dissolve com adição de mais íons hidróxido. Escreva as equações químicas que descrevem esses aspectos do comportamento dos íons crômio(III).

16.26 Algumas das propriedades químicas do manganês diferem marcadamente das de seus vizinhos. Por exemplo, em pressão constante, são necessários 400 kJ (2 as) para atomizar 1,0 mol de Cr(s) e 420 kJ para atomizar 1,0 mol de Fe(s), porém apenas 280 kJ para atomizar 1,0 mol de Mn(s). Proponha uma explicação, usando as configurações eletrônicas dos átomos na fase gás, para a entalpia de atomização mais baixa do manganês.

Compostos de coordenação

16.27 Nomeie os seguintes íons complexos e determine o número de oxidação do metal: (a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (c) $[Co(CN)_5(OH_2)]^{2-}$; (d) $[Co(SO_4)(NH_3)_5]^+$.

16.28 Nomeie os seguintes íons complexos e determine o número de oxidação do metal: (a) $[CrCl_2(NH_3)_2(OH_2)_2]^+$; (b) $[Rh(en)_3]^{3+}$; (c) $[Fe(ox)(Br)_4]^{3-}$; (d) $[Ni(OH)(OH_2)_5]^+$.

16.29 Use as informações da Tabela 16.4 para escrever as fórmulas de cada um dos seguintes complexos de coordenação:
(a) hexacianetocromato(III) de potássio;
(b) cloreto de pentaaminassulfatocobalto(III);
(c) brometo de tetraaminadiaquacobalto(III);
(d) bisoxalato(diaqua)ferrato(III) de sódio.

16.30 Use as informações da Tabela 16.4 para escrever as fórmulas de cada um dos seguintes complexos de coordenação:
(a) cloreto de tetraamina-hidroxidocrômio(III);
(b) tetracloridoplatinato(II) de sódio;
(c) sulfato de triaminotricloridoníquel(IV);
(d) tris(oxalato)ródio(III) de sódio;
(e) cloreto-hidroxidobis(oxalato)rodato(III) de lítio-octa-hidrato.

16.31 Quais dos seguintes ligantes podem ser polidentados? Se o ligante puder ser polidentado, dê o número máximo de posições que podem ser usadas simultaneamente na ligação com um único metal central. (a) $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$; (b) CO_3^{2-}; (c) H_2O; (d) oxalato.

16.32 Quais dos seguintes ligantes podem ser polidentados? Se o ligante puder ser polidentado, dê o número máximo de posições do ligante que podem ser usadas simultaneamente na ligação com um único metal central. (a) íon cloreto; (b) íon cianeto; (c) íon etilenodiaminatetraacetato; (d) $N(CH_2CH_2NH_2)_3$.

16.33 Quais dos seguintes isômeros do diaminobenzeno podem formar complexos quelantes? Explique.

16.34 Quais dos seguintes ligantes você espera que formem complexos quelantes? Explique.

(a) Bipiridina (b) *orto*-Fenantrolina (c) Pirimidina

16.35 Com a ajuda da Tabela 16.4, determine o número de coordenação do íon de metal dos seguintes complexos: (a) $[NiCl_4]^{2-}$; (b) $[Ag(NH_3)_2]^+$; (c) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$; (d) $[Cr(edta)]^-$.

16.36 Com a ajuda da Tabela 16.4, determine o número de coordenação do íon de metal dos seguintes complexos:
(a) $[Ir(en)_3]^{3+}$; (b) $[Fe(ox)_3]^{3-}$; (c) $[PtCl_2(NH_3)_2]$; (d) $Fe(CO)_5$.

16.37 Determine o tipo de isomeria estrutural que existe nos seguintes pares de compostos:
(a) $[Co(\underline{N}O_2)(NH_3)_5]Br_2$ e $[Co(\underline{O}NO)(NH_3)_5]Br_2$
(b) $[Pt(SO_4)(NH_3)_4](OH)_2$ e $[Pt(OH)_2(NH_3)_4]SO_4$
(c) $[CoCl(\underline{S}CN)(NH_3)_4]Cl$ e $[CoCl(\underline{N}CS)(NH_3)_4]Cl$
(d) $[CrCl(NH_3)_5]Br$ e $[CrBr(NH_3)_5]Cl$

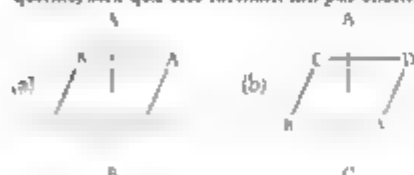
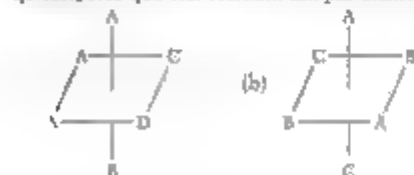
16.38 Determine o tipo de isomeria estrutural que existe nos seguintes pares de compostos:
(a) $[Cr(en)_3][Co(ox)_3]$ e $[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$
(b) $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl{\cdot}H_2O$ e $[CoCl(NH_3)_4(OH_2)]Cl_2$
(c) $[Co(CN)_5(\underline{N}CS)]^{3-}$ e $[Co(CN)_5(\underline{S}CN)]^{3-}$
(d) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ e $[PtCl_2(NH_3)_4][PtCl_4]$

16.39 Quais dos seguintes compostos de coordenação podem ter isômeros cis e trans? Se a isomeria existe, desenhe as duas estruturas e dê o nome dos compostos: (a) $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl{\cdot}H_2O$; (b) $[CoCl(NH_3)_5]Br$; (c) $[PtCl_2(NH_3)_2]$, um complexo quadrado-planar.

16.40 Quais dos seguintes compostos de coordenação podem ter isômeros cis e trans? Se a isomeria existe, desenhe as duas estruturas e dê o nome dos compostos: (a) $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^+$; (b) $[RuBr(NH_3)_5]^{2+}$; (c) $[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$.

16.41 Quantos isômeros são possíveis para $[Cr(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$? Considere todos os tipos de isomeria e desenhe todos os isômeros.

16.42 Quantos isômeros são possíveis para $[CoCl(NCS)(OH_2)_4]Cl{\cdot}H_2O$? Considere todos os tipos de isomeria e desenhe todos os isômeros.

16.43 Algum dos seguintes complexos é quiral? Se ambos forem quirais, será que eles formam um par enantiomérico?

16.44 Algum dos seguintes complexos é quiral? Se ambos forem quirais, será que eles formam um par enantiomérico?

Estrutura eletrônica dos complexos

16.45 Determine o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons de metal: (a) Ti^{2+}; (b) Tc^{2+}; (c) Ir^+; (d) Ag^+; (e) Y^{3+}; (f) Zn^{2+}.

16.46 Determine o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons de metal: (a) Co^{3+}; (b) Mo^{2+}; (c) Ru^{3+}; (d) Pt^{2+}; (e) Os^{2+}; (f) V^{3+}.

16.47 Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais (como os das Figuras 16.27 e 16.29) mostrando a configuração dos elétrons d sobre o íon de metal nos seguintes complexos: (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (b) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico); (c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$; (d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Prediga o número de elétrons desemparelhados de cada complexo.

16.48 Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais (como os das Figuras 16.27 e 16.29) mostrando a configuração dos elétrons d sobre o íon de metal nos seguintes complexos: (a) $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$; (b) $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraédrico); (c) $[Co(CN)_6]^{3-}$; (d) $[CoF_6]^{3-}$. Prediga o número de elétrons desemparelhados de cada complexo.

16.49 Os complexos (a) $[Co(en)_3]^{3+}$ e (b) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ têm configuração eletrônica de spin baixo. Quantos elétrons desemparelhados, se existem, têm cada um dos complexos?

16.50 Os complexos (a) $[FeF_6]^{4-}$ e (b) $[Co(ox)_3]^{4-}$ têm configuração eletrônica de spin alto. Quantos elétrons desemparelhados, se existem, têm cada um dos complexos?

16.51 Explique a diferença entre um ligante de campo fraco e um ligante de campo forte. Que medidas experimentais podem ser usadas para classificá-los?

16.52 Descreva as mudanças que podem ocorrer nas propriedades dos compostos quando ligantes de campo fraco são substituídos por ligantes de campo forte.

16.53 Quando o íon paramagnético $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é reduzido a $[Fe(CN)_6]^{4-}$, o íon torna-se diamagnético. Entretanto, quando o íon paramagnético $[FeCl_4]^-$ é reduzido a $[FeCl_4]^{2-}$, o íon permanece paramagnético. Explique essas observações.

16.54 Quando o íon paramagnético $[Co(CN)_6]^{4-}$ é oxidado a $[Co(CN)_6]^{3-}$, o íon torna-se diamagnético. Entretanto, quando o íon paramagnético $[Co(ox)_3]^{4-}$ é oxidado a $[Co(ox)_3]^{3-}$, o íon permanece paramagnético. Explique essas observações.

16.55 Dos dois complexos (a) $[CoF_6]^{3-}$ e (b) $[Co(en)_3]^{3+}$, um é amarelo e o outro é azul. Identifique o complexo pela cor e explique sua escolha.

16.56 Qual dos dois complexos $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ ou $[Cu(Br)_4]^{2-}$ absorve em comprimento de onda maior?

16.57 O $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ tem um desdobramento de campo ligante de 209 kJ·mol^{-1} e forma uma solução púrpura. Qual é o comprimento de onda e a cor da luz absorvida?

16.58 O $[TiCl_6]^{3-}$ tem um desdobramento de campo ligante de 160 kJ·mol^{-1} e forma uma solução de cor laranja. Qual é o comprimento de onda e a cor da luz absorvida?

16.59 O complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$ é amarelo-pálido. (a) Quantos elétrons desemparelhados existem no complexo? (b) Se moléculas de NH_3 substituírem os íons cianeto como ligantes, o comprimento de onda da radiação absorvida será maior ou menor?

16.60 Em uma solução em água, o solvente compete efetivamente com os íons brometo pela coordenação com os íons Cu^{2+}. O íon hexaaquacobre(II) é a espécie predominante em solução. Entretanto, na presença de grande quantidade de íons brometo, a solução torna-se violeta-escuro. Essa cor violeta é devido à presença de íons tetrabromocuprato(II), que são tetraédricos. Esse processo é reversível e, assim, a solução torna-se novamente azul ao ser diluída com água. (a) Escreva as fórmulas dos dois complexos do íon cobre(II) que se formam. (b) A mudança de cor de azul para violeta por diluição era esperada? Explique seu raciocínio.

16.61 Aponte uma razão pela qual os íons Zn^{2+}(aq) são incolores. Você esperaria que os compostos de zinco fossem paramagnéticos? Explique seu raciocínio.

16.62 Sugira uma razão pela qual os compostos de cobre(II) normalmente são coloridos e os compostos de cobre(I) são incolores. Que números de oxidação dão compostos paramagnéticos?

16.63 Estime o desdobramento do campo ligante para (a) $[CrCl_6]^{3-}$ ($\lambda_{máx}$ = 740 nm), (b) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 460 nm), e (c) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 575 nm), em que $\lambda_{máx}$ é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida. Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

16.64 Estime o desdobramento do campo ligante para (a) $[Co(CN)_6]^{3-}$ ($\lambda_{máx}$ = 295 nm), (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 435 nm), e (c) $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 540 nm), em que $\lambda_{máx}$ é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida. Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

16.65 Que orbitais d são usados para formar as ligações σ entre os íons de metal octaédricos e os ligantes?

16.66 Que orbitais d são usados para formar as ligações π entre os íons de metal octaédricos e os ligantes?

16.67 Os ligantes que podem interagir com um metal central com formação de ligações π são comumente chamados de *ácidos* π e *bases* π. A definição de ácidos π e bases π é semelhante à usada para a acidez de Lewis. Um ácido π é um ligante que pode aceitar elétrons usando orbitais do tipo π e uma base π doa elétrons usando orbitais do tipo π. Com base nessas definições, classifique os seguintes ligantes como ácidos π ou bases π, ou nenhum deles: (a) CN^-; (b) Cl^-; (c) H_2O; (d) en. (e) Coloque-os em ordem crescente de desdobramento do campo ligante.

16.68 Classifique os seguintes ligantes como ácidos π ou bases π, ou nenhum deles (veja o Exercício 16.67): (a) NH_3; (b) ox; (c) F^-; (d) CO. (e) Coloque-os em ordem crescente de desdobramento do campo ligante.

16.69 A melhor descrição dos orbitais [illegible] no [Co(OH [illegible] é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.70 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[Fe(CN)_6]^{4-}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.71 A melhor descrição dos orbitais e_g no $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.72 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[CoF_6]^{3-}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.73 Usando os conceitos da teoria do campo ligante, explique por que a água é um ligante de campo mais fraco do que a amônia.

16.74 Use os conceitos da teoria do campo ligante para explicar por que a etilenodiamina é um ligante de campo mais fraco do que CO.

Exercícios integrados

16.75 Um grupo de químicos analisou um sal mineral verde encontrado no verniz de um pote antigo. Quando eles aqueceram o mineral, ele formou um gás incolor que passou a uma cor branca-leitosa. Quando eles dissolveram o mineral em ácido sulfúrico, formou-se o mesmo gás incolor e uma solução azul. Sugira uma fórmula possível para o composto e justifique sua conclusão.

16.76 Um grupo de químicos analisou um sal mineral amarelo encontrado no estúdio de um artista da Renascença. Quando ácido clorídrico foi adicionado, o mineral dissolveu e formou-se uma solução cor laranja. O sal original dissolveu em água para formar uma solução amarela. A adição de cloreto de bário a essa solução levou à precipitação de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado e a água do filtrado foi eliminada por evaporação. O cloreto incolor resultante foi submetido a um teste de chama. Ele deu cor amarela brilhante à chama. Sugira uma fórmula possível para o composto e justifique sua conclusão.

16.77 Vanádio é usado na fabricação do aço porque forma V_4C_3, que aumenta a resistência do aço e diminui a fadiga. Ele se forma no aço pela adição de V_2O_5 ao minério de ferro enquanto ele está sendo reduzido pelo carbono durante o processo do refino. (a) Qual é o provável estado de oxidação do vanádio no V_4C_3? (b) Escreva a equação balanceada da reação de V_2O_5 com carbono para formar V_4C_3 e CO_2.

16.78 Quando 5,25 g de $[Ni(OH_2)_x]Cl_2$ são aquecidos, obtêm-se 2,387 g de água e 1,57 g de gás cloro. Quantas moléculas de água estão presentes na fórmula do complexo?

16.79 O composto $Cr(OH)_3$ é muito pouco solúvel em água e, por isso, é necessário usar métodos eletroquímicos para determinar K_{ps}. Sabendo que a redução de $Cr(OH)_3(s)$ a $Cr(s)$ e íon hidróxido tem potencial padrão de redução igual a −1,34 V, calcule o produto de solubilidade de $Cr(OH)_3$.

16.80 O íon complexo $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ forma-se em uma solução 0,16 M de $NH_3(aq)$ e 0,010 M de $Ni^{2+}(aq)$. Se a constante de formação do $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ é $1,0 \times 10^9$, quais são as concentrações de equilíbrio?

16.81 (a) Desenhe todos os isômeros possíveis do complexo quadrado-planar $[PtBrCl(NH_3)_2]$ e nomeie cada isômero. (b) Como a existência desses isômeros pode ser usada para mostrar que o complexo é quadrado-planar, e não tetraédrico?

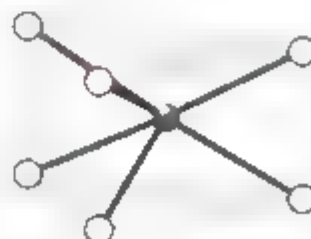
16.82 Desenhe as estruturas dos isômeros de $[CrBrClI(NH_3)_3]$. Quais dos isômeros são quirais?

16.83 Sugira um teste químico para distinguir entre (a) $[Ni(SO_4)(en)_2]Cl_2$ e $[NiCl_2(en)_2]SO_4$; (b) $[NiI_2(en)_2]Cl_2$ e $[NiCl_2(en)_2]I_2$.

16.84 Complexos bipirâmide-trigonais em que o íon metálico é rodeado por cinco ligantes são mais raros do que os complexos octaédricos ou tetraédricos, mas muitos são conhecidos. Será que compostos bipirâmide-trigonais de fórmula MX_3Y_2 teriam isomeria? Caso positivo, que tipos de isomeria são possíveis?

16.85 (a) Esquematize os diagramas de energia dos orbitais de $[MnCl_6]^{4-}$ e $[Mn(CN)_6]^{4-}$. (b) Quantos elétrons desemparelhados estão presentes em cada complexo? (c) Que complexo absorve a radiação eletromagnética incidente de comprimentos de onda mais elevados? Explique seu raciocínio.

16.86 (a) Que tipo de ligantes são, em geral, ligantes ácidos π (veja o Exercício 16.67), os de campo forte ou os de campo fraco? (b) Que tipo de ligantes são, em geral, ligantes básicos π, os de campo forte ou os de campo fraco?

16.87 A estrutura trigonal prismática da ilustração já foi proposta para o complexo $[CoCl_2(NH_3)_4]$. Use o fato de que dois isômeros do complexo são conhecidos para descartar a estrutura prismática.

16.88 Uma estrutura planar hexagonal já foi proposta para o complexo $[CrCl_3(NH_3)_3]$. Use o fato de que dois isômeros do complexo são conhecidos para descartar a estrutura planar hexagonal.

16.89 Antes de as estruturas dos complexos octaédricos serem sido determinadas, foram usados muitos meios para explicar o fato dos íons de metais d poderem se ligar a um número maior de ligantes do que o esperado pelas suas cargas. Por exemplo, Co^{3+} pode ligar-se a seis ligantes, não somente a três. Uma teoria antiga tentava explicar esse comportamento postulando que somente três ligantes se uniriam ao íon de metal de carga +3 e os demais se ligariam a esses ligantes, formando cadeias de ligantes. Assim, o composto $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, que agora sabemos ter estrutura octaédrica, poderia ser descrito como $Co(NH_3—NH_3—Cl)_3$. Mostre como a teoria das cadeias não é consistente com pelo menos duas propriedades dos compostos de coordenação.

16.90 Quantos anéis de quelatos existem em: (a) $[Ru(ox)_3]^{3-}$; (b) $[Fe(trien)]^{3+}$ (trien é trietilenotetraamina); (c) $[Cu(dien)_2]^{2+}$?

16.91 Sugira que forma teria o diagrama de energia de orbitais de um complexo quadrado-planar com os ligantes no plano xy e discuta como aplicar o princípio da construção. *Sugestão*: O orbital d_{z^2} tem maior densidade eletrônica no plano xy do que os orbitais d_{zx} e d_{yz}, mas menor do que o orbital d_{xy}.

16.92 Os complexos de níquel(II) com ligantes de campo fraco, como o íon brometo, são octaédricos, mas os complexos de níquel(II) com ligantes de campo forte são quadrado-planares. Explique esses resultados (Veja o Exercício 16.91.)

16.93 Em uma enzima que contém níquel, vários grupos de átomos da enzima formam um complexo com o metal, que está no estado de oxidação +2 e não tem elétrons desemparelhados. Qual é a geometria mais provável do complexo de Ni^{2+}, (a) octaedro; (b) tetraedro, (c) quadrado-planar (veja o Exercício 16.91)? Justifique sua resposta desenhando um diagrama de níveis de energia para o íon.

16.94 Será que existe correlação entre a energia do campo ligante dos íons halogeneto, F^-, Cl^-, Br^- e I^- e a eletronegatividade dos halogênios? Caso positivo, essa correlação pode ser explicada pela teoria do campo ligante?

16.95 Os complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ e $[CoCl_4]^{2-}$ formam soluções coloridas. Uma é cor de rosa, outra, amarela e a terceira, azul. Use a série eletroquímica e a grandeza relativa de Δ_O e Δ_T para decidir qual é qual. Explique seu raciocínio.

16.96 Dois químicos prepararam um complexo e determinaram sua fórmula, que escreveram como $[CrCl_3(NH_3)]\cdot 2H_2O$. Entretanto, quando eles dissolveram 2,11 g do composto em água e adicionaram excesso de nitrato de prata, ocorreu a precipitação de 2,87 g de AgCl. Eles perceberam que a fórmula estava incorreta. Escreva a fórmula correta do composto e desenhe sua estrutura, incluindo todos os possíveis isômeros.

16.97 Um sal sólido cor de rosa tem a fórmula $CoCl_3\cdot 5NH_3\cdot H_2O$. Quando $AgNO_3$ é adicionado a uma solução cor de rosa que contém 0,0010 mol do sal, 0,43 g de AgCl precipita. O aquecimento do sal produz um sólido púrpura de fórmula $CoCl_3\cdot 5NH_3$. (a) Escreva a fórmula correta e o nome do sal cor de rosa. (b) Quando $AgNO_3$ é adicionado a uma solução que contém 0,0010 mol do sal púrpura, precipita 0,29 g de AgCl. Qual é a fórmula correta e o nome do sal púrpura?

16.98 A *cis*-platina é uma droga usada contra o câncer. (a) Qual é a fórmula e o nome sistemático do composto *cis*-platina? (b) Desenhe todos os isômeros possíveis do composto. Marque os isômeros opticamente ativos. (c) Qual é a geometria de coordenação do átomo de platina?

16.99 Procure na literatura a estrutura molecular do complexo de irídio de fórmula $IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$. (a) Examine essa estrutura e determine a geometria de coordenação do átomo de irídio. (b) Qual é o número de oxidação do átomo de irídio? (c) Isômeros desse composto são possíveis? Em caso positivo, marque os isômeros ópticos.

16.100 Use as informações do Apêndice 2B para determinar a constante de equilíbrio da desproporcionação dos íons mercúrio(I) em solução em água, em 25°C, ao metal mercúrio e íons mercúrio(II).

16.101 Use as informações do Apêndice 2B para determinar a constante de equilíbrio da desproporcionação dos íons cobre(I) em solução em água, em 25°C, ao metal cobre e íons cobre(II).

16.102 A teoria do campo ligante prediz que tipos diferentes de íons de metais podem formar complexos mais estáveis com certos tipos de ligantes. Baseado no seu entendimento da teoria do campo ligante, prediga que tipos de ligantes (de campo forte ou de campo fraco) formariam os complexos mais estáveis com os primeiros metais de transição em seus estados de oxidação mais altos. Da mesma forma, prediga os tipos de ligantes que formariam os complexos mais estáveis com os últimos metais de transição (aqueles colocados à direita do bloco d) em seus menores estados de oxidação. Explique o raciocínio usado em suas escolhas.

16.103 A concentração de íons Fe^{2+} em uma solução ácida pode ser determinada por uma titulação redox com $KMnO_4$ ou $K_2Cr_2O_7$. Os produtos de redução destas reações são Mn^{2+} e Cr^{3+}, e, nos dois casos, o ferro é oxidado a Fe^{3+}. Em uma titulação de uma solução ácida de Fe^{2+}, 25,20 mL de uma solução 0,0210 M de $K_2Cr_2O_7(aq)$ foi necessária para completar a reação. Se a titulação tivesse sido feita com uma solução 0,0420 M de $KMnO_4(aq)$, que volume da solução de permanganato teria sido necessário para completar a reação?

Ligações com a química

16.104 A hemoglobina contém um grupo heme por subunidade. O grupo heme é um complexo de Fe^{2+} que coordena com os quatro átomos de N de um ligante porfirina, em arranjo quadrado-planar, e a um átomo de N de um resíduo histidina (veja a Tabela 19.4) da subunidade. A molécula de hemoglobina transporta O pelo corpo usando uma ligação entre O_2 e o íon Fe^{2+} no centro do grupo heme. O íon Fe^{2+} de um grupo heme tem coordenação octaédrica com uma posição desocupada à qual pode se ligar um átomo de oxigênio. (Veja o Quadro 16.1 e a Seção 10.13.)

(a) Desenhe a estrutura do grupo heme com o sexto sítio não coordenado.

(b) O heme, sem o oxigênio, é um complexo de spin alto do íon Fe^{2+}. Quando a molécula de oxigênio se liga ao íon Fe^{2+} como sexto ligante, o complexo resultante tem spin baixo. Prediga o número de elétrons desemparelhados em (i) o complexo sem oxigênio; (ii) o complexo com oxigênio.

(c) Outros compostos podem se ligar ao átomo de ferro, deslocando o oxigênio. Identifique quais das seguintes espécies não podem se ligar a um grupo heme e explique seu raciocínio: (a) CO; (b) Cl^-; (c) BF_3; (d) NO_2

(d) A hemoglobina na forma oxigenada (HbO_2) e não oxigenada (Hb) ajuda a manter o pH do sangue em um nível ótimo. A hemoglobina tem vários hidrogênios ácidos, mas a desprotonação mais importante é a primeira. Em 25°C, para a forma não oxigenada, $HbH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Hb^-(aq) + H_3O^+(aq)$ e $pK_{a1} = 6,62$. Para a forma oxigenada, $HbO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HbO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$ e $pK_{a1} = 8,18$. Calcule a percentagem de cada forma da hemoglobina que é desprotonada no pH do sangue, 7,4.

(e) Use sua resposta da parte (d) para determinar como a oxigenação da hemoglobina afeta o pH do sangue. Em outras palavras, o pH aumenta, diminui ou permanece o mesmo quando mais moléculas de hemoglobina se oxigenam? Explique seu raciocínio.

Química Nuclear

Quais são as ideias importantes? Mudanças no núcleo dos átomos podem levar à transformação dos átomos em outro elemento e resultar na liberação de energia.

Por que precisamos estudar este assunto? A química nuclear é fundamental para o desenvolvimento da energia nuclear. A química proporciona as técnicas de preparação e recirculação dos combustíveis nucleares, e de remoção de resíduos radioativos perigosos. A química nuclear é utilizada na Medicina para o tratamento de câncer e para a produção de imagens dos órgãos internos de corpos vivos. Ela é usada na Química para a investigação dos mecanismos das reações, e na Arqueologia para a datação de objetos antigos. A química nuclear é também usada nas estratégias militares de alguns países. Além disso, esse material traz subsídios para o complexo debate político, ambiental e econômico sobre o uso da energia nuclear.

O que devemos saber para entender o capítulo? Os processos nucleares podem ser entendidos em termos da estrutura atômica (Seção B e Capítulo 1) e das variações de energia (Capítulo 7). A seção sobre as velocidades de decaimento radioativo utiliza conceitos da cinética química (em particular as Seções 14.4 e 14.5).

Quando estudamos as reações químicas, consideramos o núcleo atômico como imutável. Os núcleos, porém, também podem se modificar, e a **química nuclear** explora as consequências químicas dessas alterações. Um tipo de modificação é a **fissão nuclear**, isto é, a fragmentação de núcleos maiores em núcleos menores. Embora a fissão seja uma fonte de energia, a consequente produção de resíduos radioativos é muito perigosa para a vida. Outro tipo de modificação é a **fusão nuclear**, a junção de núcleos menores para formar núcleos maiores. A fusão também é uma fonte de energia, mas a técnica é tecnologicamente complexa e, portanto, de desenvolvimento muito caro. Os processos nucleares são críticos para o futuro da humanidade, porque podem ser a resposta a um de nossos maiores desafios – o desenvolvimento de fontes adequadas de suprimento de energia. Os temas envolvidos e a contribuição da Química para sua solução são o objeto deste capítulo.

Este capítulo tem três temas principais. Primeiramente, veremos os padrões de estabilidade nuclear e como os núcleos instáveis mudam espontaneamente. As mudanças de composição dos núcleos são a fonte de todos os elementos, exceto o hidrogênio, logo, estaremos discutindo também a origem dos elementos. Em seguida, veremos as consequências das mudanças que ocorrem nos núcleos, em particular, os usos da radiação nuclear em Química. Por fim, veremos a energia nuclear e como a Química é utilizada para resolver problemas associados a seu uso.

DECAIMENTO NUCLEAR

Os núcleos atômicos são partículas extraordinárias. Elas contêm todos os prótons do átomo, comprimidos em um pequeno volume, apesar de suas cargas positivas (Fig. 17.1). Porém, a maior parte dos núcleos sobrevive indefinidamente apesar das imensas forças repulsivas que existem entre os prótons que eles contêm. Em alguns núcleos, entretanto, a repulsão que os prótons exercem uns sobre os outros supera a força que mantém os núcleos unidos. Ocorre, então, a ejeção de fragmentos dos núcleos, um processo chamado de "decaimento".

Próton, p
Nêutron, n

FIGURA 17.1 A ilustração mostra um núcleo como uma coleção de prótons (fortemente ligados, em rosa) e nêutrons (em cinza). O diâmetro de um núcleo é de cerca de 10 fm (1 fm = 10^{-15} m).

FIGURA 17.2 Henri Becquerel descobriu a radioatividade quando observou que uma placa fotográfica não exposta, guardada nas proximidades de uma amostra de óxido de urânio, tinha escurecido. Esta fotografia mostra uma das placas originais anotada com seu registro do fato.

FIGURA 17.3 Marie Sklodowska Curie (1867–1934).

17.1 Evidências do decaimento nuclear espontâneo

Em 1896, o cientista francês Henri Becquerel guardou uma amostra de óxido de urânio em uma gaveta que continha algumas placas fotográficas (Fig. 17.2). Ele ficou surpreso ao ver que o composto de urânio havia escurecido as placas, apesar de elas terem sido cobertas com um material opaco. Becquerel percebeu que o composto de urânio deveria estar emitindo algum tipo de radiação. Marie Sklodowska Curie (Fig. 17.3), uma jovem estudante polonesa que preparava seu doutorado, mostrou que a radiação, que ela chamou de **radioatividade**, era emitida pelo urânio, independentemente do composto em que ele estava. Ela concluiu que os átomos de urânio eram a fonte da radiação. Juntamente com seu marido, Pierre, ela continuou a trabalhar e mostrou que o tório, o rádio e o polônio também eram radioativos.

A origem dos raios foi inicialmente um mistério, porque a existência dos núcleos atômicos era desconhecida até então. Porém, em 1898, Ernest Rutherford deu o primeiro passo para a descoberta de sua origem, quando identificou três diferentes tipos de radioatividade ao observar o efeito de campos elétricos sobre as emissões radioativas (Fig. 17.4). Rutherford chamou esses três tipos de radiação de alfa (α), beta (β) e gama (γ).

Quando Rutherford fez passar a radiação entre dois eletrodos com carga elétrica, ele observou que um dos tipos de radiação era atraído para o eletrodo com carga negativa. Ele propôs que aquele tipo de radiação envolvia partículas com carga positiva, que ele chamou de **partículas α**. A partir da carga e da massa das partículas, ele pôde identificá-las como átomos de hélio que tinham perdido seus dois elétrons. Assim que ele identificou o núcleo atômico (em 1908, Seção B), Rutherford percebeu que a partícula α deveria ser o núcleo do hélio, He^{2+}. Uma partícula α é representada por $^{4}_{2}\alpha$, ou, simplesmente, α. Podemos imaginá-la como sendo formada por dois prótons e dois nêutrons fortemente ligados (Fig. 17.5).

Rutherford mostrou que um segundo tipo de radiação era atraído pelo eletrodo com carga positiva e propôs que aquele tipo de radiação era formado por um feixe de partículas com carga negativa. A partir da medida da carga e da massa dessas partículas, ele mostrou que elas eram elétrons. Os elétrons de alta velocidade emitidos pelos núcleos foram chamados de **partículas β** e representados por β^-. Como a partícula β não tem prótons ou nêutrons, seu número de massa é zero e ela pode ser escrita como $^{0}_{-1}e$.

Uma nota em boa prática: Um elétron emitido ou capturado por um núcleo não tem um número atômico, logo, sua carga (−1) é escrita como um subscrito precedendo o símbolo. Veremos, adiante, que isto é muito conveniente.

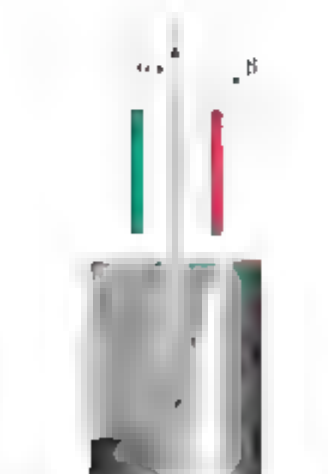



FIGURA 17.4 Efeitos de um campo elétrico sobre a radiação nuclear. A direção do desvio identifica os raios α como tendo carga positiva, os raios β como tendo carga negativa e os raios γ como não tendo carga.

FIGURA 17.5 Uma partícula α tem duas cargas positivas e número de massa igual a 4. Ela é formada por dois prótons e dois nêutrons, o mesmo que o núcleo de um átomo de hélio-4.

O terceiro tipo comum de radiação que Rutherford identificou, a **radiação γ**, não era afetada pelo campo elétrico. Como a luz, os raios γ são uma forma de radiação eletromagnética, mas de frequência muito mais alta – maior do que 10^{20} Hz, correspondendo a comprimentos de onda menores do que 1 pm. Eles podem ser considerados como um feixe de fótons de energia muito alta, com cada fóton sendo emitido por um núcleo que descarrega o excesso de energia. A frequência, ν, dos raios γ está relacionada com a energia descartada pelo núcleo, ΔE, e é dada pela relação $\nu = \Delta E/h$ (veja a Seção 1.4). A frequência é muito alta porque a diferença de energia entre os estados nucleares excitado e fundamental é muito grande. As radiações α e β são frequentemente acompanhadas pela radiação γ. O novo núcleo pode ser formado com seus núcleons em um arranjo de alta energia e um fóton de raios γ é emitido quando os núcleons decaem para um estado de energia mais baixa (Fig. 17.6).

Depois do trabalho de Rutherford, os cientistas identificaram outros tipos de radiação nuclear. Algumas são originadas por partículas que se movem rapidamente, como nêutrons ou prótons. Outras são **antipartículas**, partículas com massa igual à de uma partícula subatômica, mas com carga oposta. Por exemplo, o pósitron tem a mesma massa do elétron, mas tem carga positiva. Ele é representado por β^+ ou $^{0}_{+1}e$. Quando uma antipartícula encontra a partícula correspondente, elas são aniquiladas e se convertem completamente em energia. A Tabela 17.1 resume as propriedades das partículas comumente encontradas na radiação nuclear.

Os tipos mais comuns de radiação emitidas pelos núcleos radioativos são as partículas α (núcleos de átomos de hélio), as partículas β (elétrons rápidos ejetados pelos núcleos) e raios γ (radiação eletromagnética de alta energia).

FIGURA 17.6 Depois que o núcleo decai, os núcleons que permanecem no núcleo podem estar em um estado de alta energia, como se pode ver no arranjo expandido da parte superior da ilustração. Quando os núcleons se ajustam em um arranjo de energia mais baixa (abaixo), o excesso de energia é liberado como um fóton de raios γ.

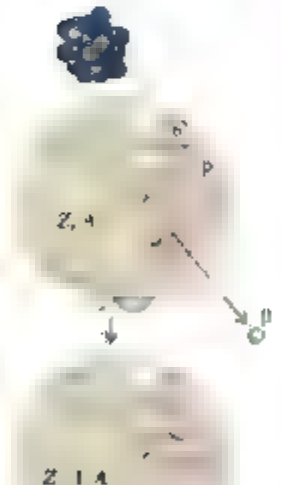
17.2 Reações nucleares

As descobertas de Becquerel, Curie e Rutherford e o desenvolvimento posterior do modelo nuclear do átomo, feito por Rutherford (Seção B), mostraram que a radioatividade é produzida pelo **decaimento nuclear**, a decomposição parcial de um núcleo. A mudança de composição de um núcleo é chamada de **reação nuclear**. Como vimos na Seção B, os núcleos são formados por prótons e nêutrons que são coletivamente chamados de *núcleons*. Um núcleo específico com número atômico e número de massa determinados é chamado de **nuclídeo**. Assim, ^{1}H, ^{2}H e ^{16}O são três nuclídeos diferentes. Os dois primeiros são isótopos de um mesmo elemento. Os núcleos que modificam suas estruturas espontaneamente e emitem radiação são chamados de **radioativos**. Frequentemente, o resultado é um nuclídeo diferente.

TABELA 17.1 Radiação nuclear

Tipo	Grau de penetração	Velocidade[*]	Partícula[†]	Número de massa	Carga	Exemplo
α	não penetrante, mas causa danos	10% de *c*	núcleo de hélio-4, [illegible] α	4	+2	[illegible] α (Fig. 17.[illegible])
β	moderadamente penetrante	<90% de *c*	elétron, $^{0}_{-1}e$, β, β^-, e^-	0	−1	$^{3}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He$ + [illegible] (Fig. 17.8)
captura de elétron[‡]	—	—	elétron, [illegible]	0	−1	[illegible] (Fig. 17.9)
γ	muito penetrante, frequentemente acompanha outra radiação	*c*	fóton, γ	0	0	[illegible] + γ (Fig. 17.6)
β^+	moderadamente penetrante	<90% de *c*	pósitron, $^{0}_{+1}e$, β^+	0	+1	[illegible] (Fig. 17.10)
p	penetração moderada ou baixa	10% de *c*	próton, $^{1}_{1}H^+$, p	1	+1	$^{57}_{27}Co \rightarrow ^{56}_{26}Fe + ^{1}_{1}p$
n	muito penetrante	<10% de *c*	nêutron, [illegible]	1	0	[illegible]

[*] *c* é a velocidade da luz.
[†] Vários símbolos alternativos são usados para as partículas. Frequentemente é suficiente usar o mais simples (o da direita).
[‡] A captura de um elétron não envolve radiação nuclear e foi incluída para completar o conjunto.
[§] Um estado energeticamente excitado de um núcleo é em geral representado com um asterisco (*).

FIGURA 17.7 Quando um núcleo ejeta uma partícula α, o número atômico do átomo diminui 2 unidades e o número de massa diminui 4 unidades. Os núcleons ejetados do núcleo que está acima estão indicados pela linha dourada.

As reações nucleares diferem das reações químicas em alguns aspectos importantes. Em primeiro lugar, isótopos diferentes de um mesmo elemento sofrem essencialmente as mesmas reações químicas, mas seus núcleos sofrem reações nucleares muito diferentes. Em segundo lugar, quando as partículas α ou β são emitidas pelo núcleo, forma-se um núcleo com número diferente de prótons. O produto, que é chamado de **núcleo filho** (Fig. 17.7), é, portanto, o núcleo de um átomo de um elemento diferente. Por exemplo, quando um núcleo de radônio-222 emite uma partícula α, forma-se um núcleo de polônio-218. Neste caso, ocorreu uma **transmutação nuclear**, isto é, a conversão de um elemento em outro. Outra diferença importante entre as reações nucleares e as reações químicas é que as variações de energia são muito maiores para as reações nucleares do que para as reações químicas. Por exemplo, a combustão de 1,0 g de metano produz cerca de 52 kJ de energia, na forma de calor. Em contrapartida, uma reação nuclear de 1,0 g de urânio-235 produz cerca de $8,2 \times 10^7$ kJ de energia, mais de um milhão de vezes superior.

Para predizer a identidade de um núcleo filho, observamos como o número atômico e o número de massa se modificam quando o núcleo pai emite uma partícula. Por exemplo, quando um núcleo de rádio-226, com $Z = 88$, sofre um decaimento α, ele emite uma partícula α, que tem carga nuclear +2 e número de massa 4. Como o número de massa total e a carga total se conservam em uma reação nuclear, o fragmento remanescente deve ser um núcleo com número atômico 86 (radônio) e número de massa 222, logo, o núcleo filho é o radônio-222.

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha$$

A expressão dessas mudanças é chamada de **equação nuclear**. Os exemplos seguintes mostram como usar as equações nucleares para identificar os núcleos filhos.

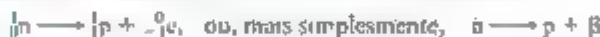
FIGURA 17.8 Quando um núcleo ejeta uma partícula β, o número atômico aumenta uma unidade e o número de massa permanece o mesmo. O nêutron que consideramos como a origem do elétron está indicado pela linha dourada no núcleo que está acima no diagrama.

EXEMPLO 17.1

Predição do resultado dos decaimentos α e β

Que nuclídeo é produzido por (a) o decaimento α do polônio-211, (b) o decaimento β do sódio-24?

Antecipe (a) No decaimento α, dois prótons e dois nêutrons são perdidos. Como resultado deveríamos esperar que a massa diminua de 4 e o número atômico, de 2 (veja a Figura 17.7). (b) A perda de uma carga negativa quando um elétron é ejetado do núcleo (Fig. 17.8), pode ser interpretada como a conversão de um nêutron em um próton no núcleo:

$$^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}, \quad \text{ou, mais simplesmente,} \quad \mathrm{n} \longrightarrow \mathrm{p} + \beta$$

Deveríamos esperar que o número atômico do núcleo filho fosse 1 unidade maior do que o do núcleo pai, porque ele tem um próton a mais, e o número de massa ficasse o mesmo, porque o número total de núcleons no núcleo deve ser o mesmo.

PLANEJE Escreva a equação nuclear para cada reação, representando o nuclídeo filho pela letra E, com número atômico Z e número de massa A. Encontre então os valores de A e Z sabendo que o número de massa e o número atômico se conservam em uma reação nuclear.

RESOLVA

(a) Escreva a equação nuclear da reação.

$$^{211}_{84}\mathrm{Po} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\mathrm{E} + {}^{4}_{2}\alpha$$

Expresse a conservação da massa e da carga.

$$211 = A + 4, \text{ ou } A = 207$$
$$84 = Z + 2, \text{ ou } Z = 82$$

Identifique o elemento.

$Z = 82$ corresponde ao Pb.

Escreva a equação nuclear.

$$^{211}_{84}Po \longrightarrow ^{207}_{82}Pb + ^{4}_{2}\alpha$$

(b) Escreva a equação da reação nuclear.

$$^{24}_{11}Na \longrightarrow ^{A}_{Z}E + ^{0}_{-1}e$$

Expresse a conservação da massa e da carga.

$24 = A + 0$, ou $A = 24$, não se alterou

$11 = Z - 1$, $Z = 12$

Identifique o elemento.

($Z = 12$) corresponde ao Mg

Escreva a equação da reação nuclear.

$$^{24}_{11}Na \longrightarrow ^{24}_{12}Mg + ^{0}_{-1}e$$

Avalie Como esperado, o decaimento α levou a um nuclídeo com dois prótons e dois elétrons a menos; o decaimento β produziu um nuclídeo em que um próton se converteu em um nêutron, portanto, não ocorreu perda de massa.

Teste 17.1A Identifique o nuclídeo produzido por (a) o decaimento α do urânio-235; (b) o decaimento β do lítio-9.

[***Resposta:*** (a) Tório-231, berílio-9]

Teste 17.1B Identifique o nuclídeo produzido por (a) o decaimento α do tório-232; (b) o decaimento β do rádio-228.

EXEMPLO 17.2

Predição do resultado da captura de um elétron e emissão de pósitrons

Que nuclídeo se produz quando (a) cálcio-41 captura um elétron, (b) oxigênio-15 emite um pósitron?

Antecipe (a) Na captura de um elétron, um próton se transforma em um nêutron e, apesar de não haver mudança de número de massa, o número atômico se reduz de uma unidade (Fig. 17.9). (b) Um pósitron tem massa pequena, igual à do elétron, porém tem carga positiva. A emissão de pósitron pode ser considerada como a carga positiva liberada quando um próton se converte em um nêutron. Como resultado, o número atômico decresce de uma unidade, mas não há mudança do número de massa (Fig. 17.10).

PLANEJE Escreva a equação nuclear para cada reação, representando o nuclídeo filho pela letra E, com número atômico Z e número de massa A. Encontre então os valores de A e Z sabendo que o número de massa e o número atômico se conservam em uma reação nuclear.

RESOLVA

a) Escreva a equação da reação nuclear.

$$^{41}_{20}Ca + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{A}_{Z}E$$

Expresse a conservação de massa e carga.

$41 + 0 = A$, ou $A = 41$, não se alterou

$20 - 1 = Z$, $Z = 19$

Continua →

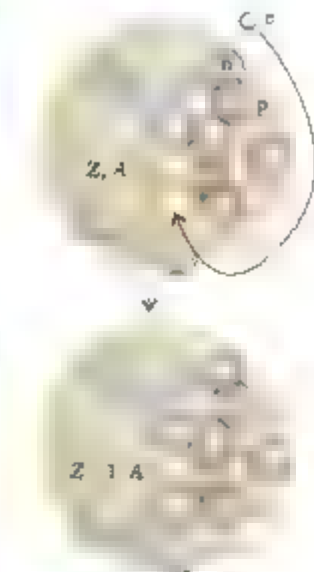



FIGURA 17.9 Na captura de um elétron, um núcleo captura um elétron da vizinhança. O efeito é a conversão de um próton (marcado em dourado) em um nêutron (marcado em dourado). Como resultado, o número atômico diminui uma unidade mas o número de massa permanece o mesmo.

FIGURA 17.10 Na emissão de pósitrons (β^+), o núcleo ejeta um pósitron. O efeito é a conversão de um próton em um nêutron. Como resultado, o número atômico diminui uma unidade, mas o número de massa permanece o mesmo.

EXEMPLO 17.2 *Continuação*

Identifique o elemento.

$Z = 19$ corresponde a K.

Escreva a equação nuclear.

$^{41}_{20}Ca + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{41}_{19}K$

(b) Escreva a equação da reação nuclear.

$^{15}_{8}O \longrightarrow ^{A}_{Z}E + ^{0}_{+1}e$

Expresse a conservação de massa e carga.

$15 = A + 0$, ou $A = 15$, não se alterou

$8 = Z + 1$, $Z = 7$

Identifique o elemento.

$Z = 7$ corresponde a N.

Escreva a equação nuclear.

$^{15}_{8}O \longrightarrow ^{15}_{7}N + ^{0}_{+1}e$

Avalie Como esperado, na captura de um elétron e na emissão de um pósitron um próton converte-se em um nêutron, logo ocorre uma diminuição do número atômico sem alteração da massa.

Teste 17.2A Identifique o nuclídeo produzido e escreva a equação nuclear de (a) a captura de um elétron pelo berílio-7 e (b) a emissão de pósitron pelo sódio-22.

[***Resposta:*** (a) $^{7}_{4}Be + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{7}_{3}Li$; (b) $^{22}_{11}Na \longrightarrow ^{22}_{10}Ne + ^{0}_{+1}e$]

Teste 17.2B Identifique o nuclídeo produzido e escreva a equação nuclear de (a) a captura de um elétron pelo ferro-55 e (b) a emissão de pósitron pelo carbono-11.

As reações nucleares podem levar à formação de diferentes elementos. A transmutação de um núcleo pode ser predita com base nos números atômicos e números de massa da equação nuclear do processo.

17.3 Padrões da estabilidade nuclear

Os núcleos de alguns elementos são estáveis, mas outros decaem assim que formados. Seria útil saber se a estabilidade e a instabilidade seguem algum padrão, porque sua existência permitiria a predição dos caminhos de decaimento nuclear. Uma pista é que os elementos de número atômico par são sempre mais abundantes do que os elementos vizinhos de números atômicos ímpares. Podemos constatar essa diferença na Figura 17.11, que mostra um gráfico da abundância cósmica dos elementos contra o número atômico. A mesma variação ocorre na Terra. Dos oito elementos existentes com 1%, ou mais, da massa da Terra, somente um, o alumínio, tem número atômico ímpar.

Os núcleos de número par de prótons e de nêutrons são mais estáveis do que os que têm alguma outra combinação. Inversamente, os núcleos de número ímpar de prótons e nêutrons são os menos estáveis (Fig. 17.12). Os núcleos têm maior probabilidade de serem estáveis quando eles são formados por certos números de qualquer tipo de núcleons. Estes números, 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126 e 184, são chamados de **números mágicos**. Por exemplo,

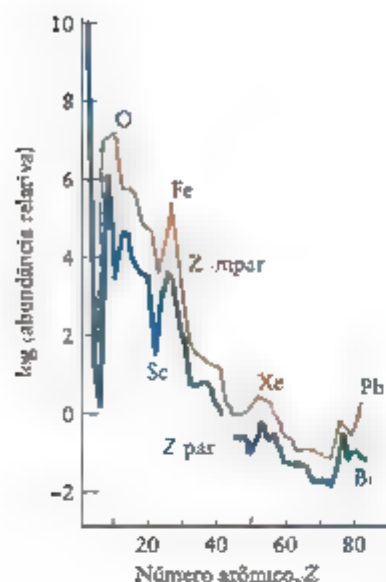



FIGURA 17.11 Variação da abundância nuclear cósmica com o número atômico. Observe que os elementos de número atômico par (curva marrom) são mais abundantes do que elementos vizinhos com número atômico ímpar (curva azul).

FIGURA 17.12 Número de nuclídeos estáveis com número de prótons e nêutrons pares ou ímpares. Com exceção do hidrogênio, de longe, a maior parte dos nuclídeos estáveis (157) têm números pares de prótons e nêutrons. Somente quatro nuclídeos estáveis têm números ímpares de prótons e nêutrons.

existem 10 isótopos estáveis de estanho ($Z = 50$), o máximo que um elemento atinge; porém, seu vizinho, o antimônio ($Z = 51$), tem somente dois isótopos estáveis. A partícula α é um núcleo "duplamente mágico", com dois prótons e dois nêutrons. Veremos adiante que muitos actinoides decaem através de uma série de etapas até alcançar o Pb, outro nuclídeo duplamente mágico, com 126 nêutrons e 82 prótons. Esse padrão de estabilidade nuclear é semelhante ao padrão da estabilidade dos elétrons dos átomos: os átomos dos gases nobres têm 2, 10, 18, 36, 54 e 86 elétrons.

A Figura 17.13 mostra um gráfico do número de massa contra o número atômico dos nuclídeos conhecidos. Os núcleos estáveis são encontrados em uma **banda de estabilidade** cercados por um **mar de instabilidade**, a região de nuclídeos instáveis que decaem com emissão de radiação. Para números atômicos até cerca de 20, os nuclídeos estáveis têm número de prótons e de nêutrons aproximadamente igual, logo, A está próximo de $2Z$. No caso de números atômicos maiores, todos os nuclídeos conhecidos – estáveis e instáveis – têm mais nêutrons do que prótons; logo $A > 2Z$.

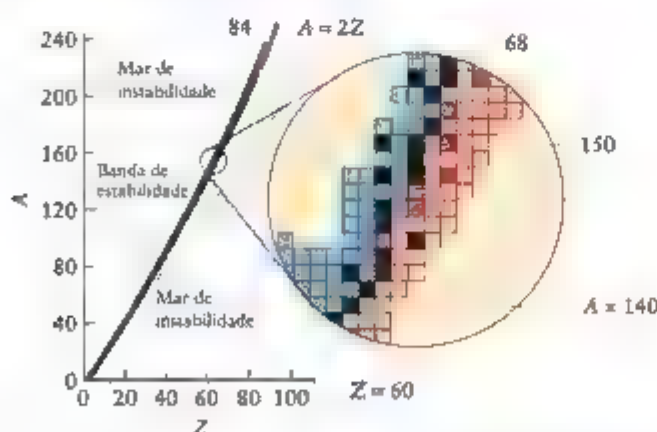



FIGURA 17.13 Dependência da estabilidade nuclear do número atômico e do número de massa. Os nuclídeos ao longo da faixa preta (banda de estabilidade) são, em geral, estáveis. Os nuclídeos situados na região azul provavelmente emitirão uma partícula β, e os situados na região vermelha provavelmente emitirão uma partícula α. Os núcleos situados na região rosa provavelmente emitirão pósitrons ou capturarão um elétron. A linha reta indica a posição que os nuclídeos ocupariam se o número de nêutrons fosse igual ao número de prótons ($A = 2Z$). O destaque mostra uma vista ampliada do diagrama na região $Z = 60$.

FIGURA 17.14 Os prótons de um núcleo se repelem eletricamente, mas a força intensa que age entre todos os núcleons os mantém juntos.

O aumento da razão de nêutrons para prótons, com o aumento do número atômico, pode ser explicado considerando-se o papel dos nêutrons em ajudar a superar a repulsão entre os prótons. A força intensa que mantém os prótons e nêutrons juntos em um núcleo é poderosa o suficiente para superar a repulsão entre os prótons, mas ela só pode agir em distâncias muito pequenas — aproximadamente o diâmetro de um núcleo (Fig. 17.14). Como os nêutrons não têm carga, eles podem contribuir para a força intensa, mas não aumentam a repulsão eletrostática. Muitos nêutrons são necessários para superar a repulsão mútua dos prótons em um núcleo de número atômico elevado. Essa é a razão da faixa de estabilidade ser uma curva ascendente.

Os núcleos que têm números pares de prótons e de nêutrons são os mais estáveis.

17.4 Predição do tipo de decaimento nuclear

Podemos utilizar a Figura 17.13 para predizer o mais provável tipo de desintegração de um nuclídeo. Os núcleos que estão acima da faixa de estabilidade são **ricos em nêutrons**, isto é, têm uma alta proporção de nêutrons. Esses nuclídeos tendem a decair para que a razão n/p final fique mais próxima da encontrada na banda de estabilidade. Por exemplo, um núcleo ¹⁴C pode alcançar um estado de maior estabilidade por emissão de uma partícula β, que reduz a razão n/p porque um nêutron se converte em um próton (Fig. 17.15):

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

Os nuclídeos que estão abaixo da banda de estabilidade têm baixa proporção de nêutrons e são classificados como **ricos em prótons**. Esses isótopos tendem a decair de maneira a reduzir o número atômico. Por exemplo, o P, rico em prótons, decai por emissão de um pósitron, que converte um próton em um nêutron e aumenta a razão n/p final:

$$\longrightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{0}_{+1}e$$

Como mostrado no Exemplo 17.2, a captura de um elétron e a emissão de prótons também diminuem o número de prótons de nuclídeos ricos em prótons.

Poucos nuclídeos com $Z < 60$ emitem partículas α. Todos os núcleos com $Z > 82$ são instáveis e decaem principalmente por emissão de partículas α. Eles devem eliminar prótons para reduzir o número atômico e, geralmente, também perdem nêutrons. Esses núcleos decaem em uma série de etapas e dão origem a uma **série radioativa**, isto é, uma sequência característica de nuclídeos (Fig. 17.16). Primeiro, uma partícula α é ejetada, depois outra partícula α, ou uma partícula β, até que se torne um núcleo estável. O nuclídeo final é normalmente um isótopo do chumbo (o elemento com o número atômico mágico 82). Por exemplo, a série do urânio-238 termina no chumbo-206, a série do urânio-235, no chumbo-207; e a série do tório-232 no chumbo-208.

Pensava-se que o bismuto (Z = 83) tinha um isótopo estável mas, em 2005, descobriu-se que ele decai com uma velocidade extremamente baixa.

FIGURA 17.15 Três maneiras diferentes de atingir a banda de estabilidade (em preto). Os núcleos ricos em nêutrons (região azul) tendem a converter nêutrons em prótons por emissão β. Os núcleos ricos em prótons (em vermelho) tendem a atingir a estabilidade (preto) por emissão de pósitron, captura de um elétron ou emissão de um próton.

Teste 17.3A Quais dentre os seguintes processos, (a) captura de um elétron, (b) emissão de próton, (c) emissão β+, (d) emissão β−, deve um núcleo de Gd sofrer para chegar à estabilidade? Utilize as Figs. 17.13 e 17.15.

[***Resposta:*** a, b, d]

Teste 17.3B Quais dentre o conjunto de processos listados no Teste 17.3A deve um núcleo de $^{145}_{58}Ce$ sofrer para atingir a estabilidade?

O padrão de estabilidade nuclear pode ser usado para predizer o modo de decaimento radioativo. Os núcleos ricos em nêutrons tendem a reduzir o número de nêutrons, e os núcleos ricos em prótons tendem a reduzir o número de prótons. Em geral, somente os nuclídeos pesados emitem partículas α.

17.5 Nucleossíntese

Para estudar alguns processos nucleares, os cientistas podem ter de criar certos nuclídeos que não existem na natureza. Por exemplo, o Li é um nuclídeo instável que tem tantos nêutrons que a força intensa permite que seu núcleo se expanda cerca de 10 vezes, até o tamanho de um núcleo de rádio. Esse tipo de núcleo pode dar informações valiosas aos teóricos, mas tem de ser sintetizado porque não é natural. A **nucleossíntese** é o processo de formação de elementos. O hidrogênio e o hélio foram produzidos no "Big Bang". Todos os demais elementos descendem desses dois, seja como resultado de reações nucleares nas estrelas ou no espaço. Alguns elemen-

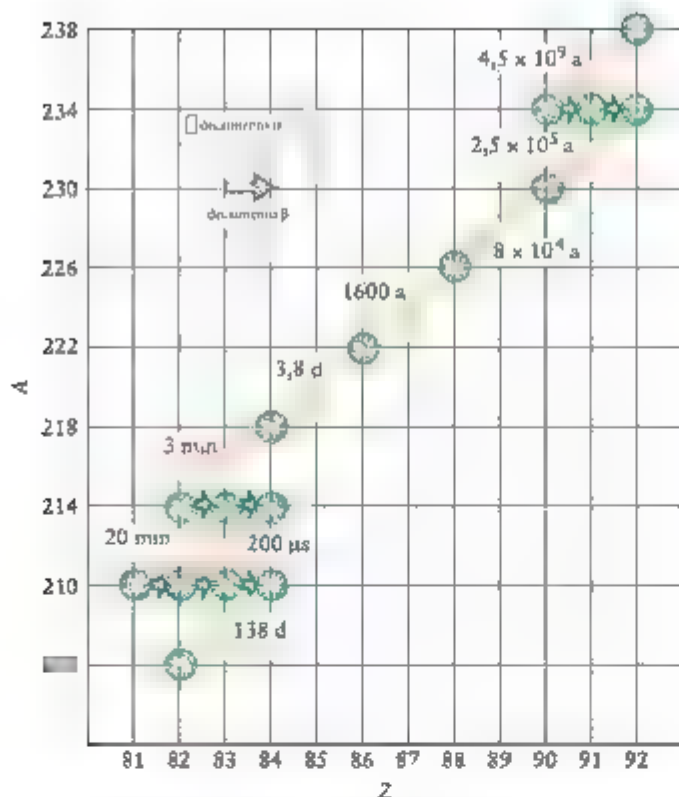



FIGURA 17.16 Série de decaimento do urânio-238. Os tempos são as meias-vidas dos nuclídeos (veja a Seção 17.7). A unidade a é a abreviação SI para ano.

tos só existem em traços na Terra. Embora esses elementos tenham sido fabricados nas estrelas, seu tempo de vida muito curto impediu que eles sobrevivessem o suficiente para que pudessem contribuir para a formação de nosso planeta. Entretanto, nuclídeos muito instáveis para serem encontrados na Terra podem ser produzidos artificialmente e os cientistas já acrescentaram cerca de 2.200 diferentes nuclídeos aos aproximadamente 270 nuclídeos naturais.

Para superar as barreiras de energia para a síntese nuclear, as partículas devem colidir vigorosamente umas com as outras (Fig. 17.17), como elas fazem nas estrelas. Portanto, para fabricar os elementos, temos de simular as condições encontradas no interior das estrelas. Se um próton, uma partícula α ou outro núcleo com carga positiva se deslocam em velocidade suficientemente alta, eles têm energia cinética suficiente para superar a repulsão eletrostática do núcleo. A partícula incidente penetra no núcleo, onde é capturada pela força intensa. A alta velocidade necessária pode ser adquirida em um acelerador de partículas.

A transmutação de elementos, isto é, a conversão de um elemento em outro, em especial chumbo em ouro, foi o sonho dos alquimistas e uma das raízes da Química moderna. Porém, os alquimistas só tinham acesso a técnicas químicas, que são ineficazes, porque as variações de energia envolvidas são muito pequenas para forçar a entrada de núcleons nos núcleos. A transmutação hoje foi reconhecida na natureza e realizada em laboratório, porém com o uso de métodos jamais sonhados pelos alquimistas. Rutherford obteve a primeira transmutação nuclear artificial em 1919. Ele bombardeou núcleos de nitrogênio-14 com partículas α em alta velocidade. Os produtos da transmutação foram oxigênio-17 e um próton:

$$^{14}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{17}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{p}$$

Esses processos de transmutação são comumente representados de forma simples como

$$^{14}_{7}\text{N}(\alpha, \text{p})^{17}_{8}\text{O}$$

ou, em geral,

Alvo (partícula incidente, partícula ejetada) produto

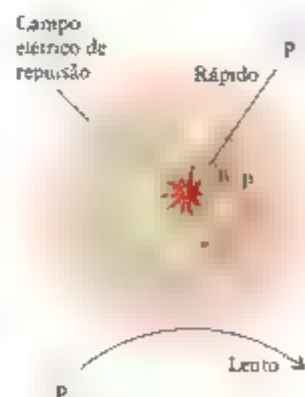



FIGURA 17.17 Quando uma partícula com carga positiva se aproxima de um núcleo, ela é fortemente repelida. Entretanto, uma partícula com velocidade muito alta pode penetrar o núcleo antes que a repulsão a faça se afastar, podendo ocorrer uma reação nuclear.

Um grande número de nuclídeos foi sintetizado na Terra. Por exemplo, o tecnécio (como tecnécio-97) foi preparado pela primeira vez em nosso planeta em 1937 pela reação entre núcleos de molibdênio e deutério

$$[illegible] \longrightarrow [illegible] \quad \text{ou} \quad [illegible]\,^{97}_{43}\text{Tc}$$

em que d é um dêuteron, $^{2}_{1}$H. O tecnécio é agora moderadamente abundante porque ele se acumula nos produtos de decaimento das usinas de energia nuclear. Outro isótopo,

QUADRO 17.1 O que isso tem a ver com... permanecer vivo?

Medicina nuclear

A química nuclear transformou os diagnósticos médicos, o tratamento e a pesquisa. Os traçadores radioativos são usados para medir a função dos órgãos. O sódio-24, por exemplo, é usado para monitorar o fluxo sanguíneo e o estrôncio-87, para estudar o crescimento dos ossos. Porém, o impacto mais importante dos radioisótopos no diagnóstico foi no campo da obtenção de imagens. O tecnécio-99m (veja o Exercício 17.48) é o nuclídeo radioativo mais utilizado na Medicina, especialmente para obter imagens de ossos. Esse isótopo é muito ativo e emite raios γ que atravessam rapidamente o corpo. Os raios γ causam muito menos dano que as partículas α, e o isótopo tem vida tão curta que os riscos para o paciente são mínimos.

O cobalto-60 é usado na técnica conhecida como navalha gama, uma técnica, aliás, que não emprega o bisturi mas é capaz de destruir tumores em locais como o cérebro, em que a cirurgia é impossível. Na técnica da navalha gama, cerca de 200 raios γ são focalizados de diferentes ângulos em um tumor de localização conhecida. Cada raio γ tem baixa amplitude e causa poucos danos ou nenhum nos tecidos que atravessa. Na interseção desses 200 raios, porém, a energia é suficientemente alta e poderosa para destruir as células do tumor. O processo é indolor e o paciente pode ficar acordado durante o tratamento. A cabeça do paciente não tem de ser raspada e a recuperação é rápida.

A *tomografia por emissão de pósitrons* (PET) utiliza um emissor de pósitrons, como, por exemplo, o flúor-18, para obter imagens de tecidos humanos com um grau de detalhes que não são possíveis com raios X. Ela tem sido muito usada para

Estas quatro imagens PET mostram como o fluxo sanguíneo em diferentes partes do cérebro é afetado pelas várias atividades. Neste caso, um isótopo de oxigênio que é absorvido pela hemoglobina no sangue é usado como fonte de pósitrons.

Este paciente está prestes a ser submetido a uma varredura de PET da função cerebral.

estudar as funções cerebrais (veja as ilustrações) e em diagnoses médicas. Por exemplo, quando o hormônio estrogênio é marcado com flúor-18 e injetado em um paciente com câncer, o composto marcado com flúor é preferencialmente absorvido pelo tumor. Os pósitrons emitidos pelos átomos de flúor são rapidamente aniquilados quando encontram elétrons. Os raios γ resultantes são detectados por um sistema de varredura que se move vagarosamente sobre a parte do corpo que contém o tumor. O crescimento do tumor pode ser rápida e precisamente estimado com essa técnica. Um equipamento para imagens PET precisa estar próximo a um cíclotron, para que os emissores de pósitrons possam ser rapidamente incorporados aos compostos desejados assim que são criados.

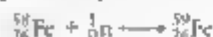
Vários tipos de terapia do câncer utilizam radiação para destruir células malignas. A *terapia por captura de nêutrons pelo boro* é diferente pelo fato que o boro-10, o isótopo injetado, não é radioativo. Entretanto, quando o boro-10 é bombardeado com nêutrons, emite partículas α com alto poder destrutivo. Na terapia por captura de nêutrons pelo boro, o boro-10 é incorporado a um composto que é absorvido preferencialmente pelos tumores. O paciente é, então, exposto a breves períodos de bombardeamento por nêutrons. Assim que o bombardeamento cessa, o boro-10 para de gerar partículas α.

Exercícios relacionados: 17.47, 17.48, 17.81, 17.82, 17.89 e 17.90

Leitura complementar: P. Barry, "Unintended consequences of cancer therapies," *Science News*, vol. 171, p. 334, May, 2007. V. Marx, "Molecular imaging," *Chemical and Engineering News*, vol. 83(30), 2005, pp. 25-34. G. Miller, "Neuroscience: A better view of brain disorders," *Science*, vol. 313, September 8, 2006, pp. 1376-1379.

o tecnécio-99, tem aplicações farmacêuticas, particularmente na obtenção de imagens de ossos (Quadro 17.1).

É mais fácil para um nêutron se aproximar de um núcleo alvo do que para um próton. Como o nêutron não tem carga, ele não é repelido pela carga do núcleo e não é necessário acelerá-lo a velocidades muito altas. Um exemplo de **transmutação induzida por nêutron** é a formação do cobalto-60, que é utilizado no tratamento do câncer. O processo em três etapas começa com o ferro-58. A primeira etapa é a produção de ferro-59:

$$^{58}_{26}Fe + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{59}_{26}Fe$$

A segunda etapa é o decaimento β do ferro-59 a cobalto-59:

$$^{59}_{26}Fe \longrightarrow ^{59}_{27}Co + ^{0}_{-1}e$$

Na etapa final, o cobalto-59 absorve outro nêutron do feixe incidente e se converte em cobalto-60:

$$^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{60}_{27}Co$$

A reação total é

$$^{58}_{26}Fe + 2\,^{1}_{0}n \longrightarrow ^{60}_{27}Co + ^{0}_{-1}e, \quad \text{ou} \quad ^{58}_{26}Fe(2n, \beta^-)^{60}_{27}Co$$

Teste 17.4A Complete as seguintes reações nucleares: (a) ? + $^{1}_{0}n \longrightarrow ^{244}_{96}Cm + ^{1}_{0}n$; (b) $^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{245}_{98}Cf$ + ?

[*Resposta*: (a) $^{244}_{94}Pu$; (b) $^{1}_{0}n$]

Teste 17.4B Complete as seguintes reações nucleares: (a) $^{2[illegible]}_{98}Cf$ + ? $\longrightarrow ^{[illegible]}_{103}Lr$ + 4 $^{1}_{0}n$; (b) ? + $^{12}_{6}C \longrightarrow ^{254}_{102}No$ + 4 $^{1}_{0}n$.

Os **elementos transurânio** são os elementos que seguem o urânio na Tabela Periódica. Os elementos do rutherfórdio (Rf, Z = 104) ao meitnério (Mt, Z = 109) foram formalmente nomeados em 1997. Os **elementos transmeitnério**, os elementos além do meitnério (inclusive os nuclídeos hipotéticos que ainda não foram feitos), são nomeados sistematicamente ao menos até terem sido identificados e que se chegue a um acordo internacional sobre um nome permanente. A nomenclatura sistemática usa os prefixos da Tabela 17.2 que identificam os números atômicos, com a terminação -io. Assim, o elemento Z = 110 ficou conhecido como *ununílio* até receber o nome darmstádio (Ds), em 2003.

Novos elementos e isótopos de elementos conhecidos são produzidos por nucleossíntese. As forças elétricas repulsivas das partículas com cargas de mesmo nome são superadas quando partículas colidem em alta velocidade.

TABELA 17.2 Notação para a nomenclatura sistemática de elementos*

Dígito	Nome	Abreviação
0	nil	n
1	un	u
2	bi	b
3	tri	t
4	quad	q
5	pent	p
6	hex	h
7	sep	s
8	oct	o
9	en	e

*Por exemplo, o elemento 123 seria chamado de unbitrio, Ubt.

RADIAÇÃO NUCLEAR

A radiação nuclear é algumas vezes chamada de **radiação ionizante**, porque sua energia é suficiente para ejetar elétrons dos átomos. Os hospitais usam a radiação nuclear para destruir tecidos indesejáveis, como as células cancerosas (veja o Quadro 17.1). Porém, os mesmos efeitos poderosos que facilitam o diagnóstico e a cura de doenças podem também provocar danos em tecidos sadios. O dano depende da intensidade da fonte, do tipo de radiação e do tempo de exposição. Os três tipos principais de radiação nuclear têm capacidade diferente de penetrar a matéria (Tabela 17.3).

17.6 Efeitos biológicos da radiação

As partículas α, relativamente pesadas e com carga elevada, interagem tão fortemente com a matéria que sua velocidade se reduz, elas capturam elétrons da matéria circundante e se

TABELA 17.3 Proteção necessária contra as radiações α, β e γ

Radiação	Poder relativo de penetração	Proteção necessária
α	1	papel, pele
β	100	3 mm de alumínio
γ	10.000	concreto, chumbo

QUADRO 17.2 Como podemos saber... o quanto um material é radioativo?

A capacidade que a radiação nuclear tem de ejetar elétrons dos átomos e dos íons pode ser usada para medir sua intensidade. Becquerel foi o primeiro a medir a intensidade da radiação. Ele determinou em que grau a radiação escurecia um filme fotográfico. O escurecimento é o resultado dos mesmos processos redox que ocorrem na fotografia comum, como:

$$Ag^+ + Br^- \xrightarrow{\text{luz}} Ag + Br$$

exceto que a oxidação inicial dos íons do brometo é causada pela radiação nuclear, e não pela luz. A técnica de Becquerel ainda é usada nos filmes contidos nos dispositivos que monitoram a exposição dos trabalhadores à radiação.

Um *contador Geiger* monitora a radiação pela detecção da ionização de um gás em baixa pressão, como mostrado na ilustração. A radiação ioniza os átomos do gás dentro de um cilindro e permite um fluxo rápido de corrente entre os eletrodos. O sinal elétrico resultante pode ser registrado diretamente ou convertido em um estalo audível. A frequência dos estalos indica a intensidade da radiação. Uma limitação dos contadores Geiger é que eles não respondem bem aos raios γ. Somente cerca de 1% de fótons dos raios γ são detectados, enquanto que todas as partículas β incidentes sobre o contador são detectadas. Como a eficiência de um contador Geiger depende do tamanho do tubo, um contador usado para monitorar várias atividades geralmente possui dois tubos de tamanhos diferentes.

(a)

(b)

(a) Um contador Geiger com um pedaço do minério de urânio. (b) O detector de um contador Geiger contém um gás (frequentemente argônio e um pouco de vapor de etanol, ou neônio e um pouco de vapor de bromo) em um cilindro com uma alta diferença de potencial (500-1 200 V) entre um fio central e as paredes. Quando a radiação ioniza o gás, os íons permitem que a corrente flua momentaneamente, produzindo um estalo característico.

Um *contador de cintilação* aproveita o fato de que os *fósforos* – substâncias fosforescentes, como o iodeto de sódio e o sulfato de zinco (veja a Seção 15.14) – produzem uma centelha de luz — uma cintilação — quando expostos à radiação. O contador contém também um *tubo fotomultiplicador*, que converte luz em um sinal elétrico. A intensidade da radiação é determinada pela intensidade do sinal elétrico.

Um *dosímetro* é usado para coletar evidências cumulativas da exposição à radiação; ele é usado como um crachá. Os dosímetros contêm um material *termoluminescente*, como o fluoreto de lítio. A radiação incidente ioniza os íons fluoreto, arrancando seus elétrons. Os elétrons migram para longe dos átomos de flúor, mas ficam presos no cristal. Quando o cristal é aquecido, eles voltam para os átomos de flúor e liberam a diferença de energia na forma de luz. A dose de radiação recebida é determinada pela intensidade da luz. Os dosímetros podem ser usados por um período de tempo que varia de um dia a diversas semanas, porque os elétrons excitados se acumulam com a exposição continuada, permitindo, assim, que seja calculada a dose em longos períodos.

A exposição humana na presença de radiação é medida pela dose absorvida e pela dose equivalente. Esta última leva em conta os efeitos dos diferentes tipos de radiação sobre os tecidos.

17.7 Medida da velocidade de decaimento nuclear

Contadores Geiger e contadores de cintilação são usados para medir a velocidade de decaimento dos núcleos radioativos (Quadro 17.2). Cada estalo de um contador Geiger ou centelha do fósforo de um contador de cintilação indica que uma desintegração nuclear foi detectada. A **atividade** de uma amostra é o número de desintegrações nucleares que ocorrem em um determinado intervalo de tempo dividido pela extensão do intervalo. A unidade SI de atividade é o **becquerel** (Bq): 1 Bq é igual a uma desintegração nuclear por segundo. Outra unidade de radioatividade de uso comum (não é SI) é o curie (Ci). Ela é igual a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações nucleares por segundo, a radioatividade emitida por 1 g de rádio-226. Como o curie é uma unidade muito grande, as atividades são geralmente expressas em milicuries (mCi) ou microcuries (μCi). A Tabela 17.4 resume essas unidades.

A equação do decaimento de um núcleo (núcleo pai → núcleo filho + radiação) tem exatamente a mesma forma da reação elementar unimolecular (Seção 14.7), com um nú-

TABELA 17.4 Unidades de radiação*

Propriedade	Nome da unidade	Símbolo	Definição
atividade	becquerel	Bq	1 desintegração por segundo
	curie	Ci	$3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo
dose absorvida	gray	Gy	$1\ J \cdot kg^{-1}$
	dose de radiação absorvida	rad	$10^{-2}\ J \cdot kg^{-1}$
dose equivalente	sievert	Sv	Q × dose absorvida[†]
	roentgen equivalente no homem	rem	Q × dose absorvida[†]

*As antigas estão em vermelho.

[†] Q é a eficiência biológica relativa da radiação. Normalmente, $Q \approx 1\ Sv \cdot Gy^{-1}$ para a radiação γ, a radiação β e a maior parte das outras radiações, mas $Q \approx 20\ Sv \cdot Gy^{-1}$ para a radiação α e para nêutrons rápidos. Um fator adicional de 5 (isto é, 5Q) é usado, em certas circunstâncias, para os ossos.

cleo instável tomando o lugar de uma molécula de reagente. Esse tipo de decaimento é o esperado para um processo que não depende de fatores externos, somente da instabilidade do núcleo. A velocidade de decaimento nuclear depende somente da identidade do isótopo, não de sua forma química ou da temperatura.

Assim como uma reação química unimolecular, a lei da velocidade de decaimento nuclear é de primeira ordem, isto é, a relação entre a velocidade de decaimento e o número N de núcleos radioativos presentes é dada pela **lei do decaimento radioativo**:

$$\text{Atividade} = \text{velocidade de decaimento} = k \times N \qquad (2)^*$$

Nesse contexto, k é chamado de **constante de decaimento**. A lei nos diz que a atividade de uma amostra radioativa é proporcional ao número de átomos da amostra. Como vimos na Seção 14.4, uma lei de velocidade de primeira ordem implica um decaimento exponencial. Em consequência, o número, N, de núcleos restantes após um certo tempo, t, é dado por

$$N = N_0e^{-kt} \qquad (3)^*$$

em que N_0 é o número de núcleos radioativos inicialmente presentes (em $t = 0$). A Fig. 17.18 mostra um gráfico dessa expressão.

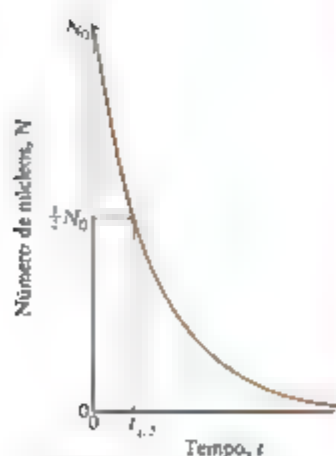



FIGURA 17.18 O decaimento exponencial do número de núcleos radioativos que existem em uma amostra implica que a atividade dessa amostra também decai exponencialmente com o tempo. A curva é caracterizada pela meia-vida, $t_{1/2}$.

EXEMPLO 17.3

Uso da lei do decaimento radioativo

Uma das razões pelas quais as armas termonucleares têm de sofrer manutenção regular é que o trítio nelas contido sofre decaimento nuclear. Suponha que uma amostra de trítio de massa 1,0 g foi armazenada. Que massa desse isótopo permanecerá após 5,0 a (1 a = 1 ano)? A constante de decaimento do trítio é $0{,}0564\ a^{-1}$.

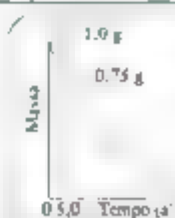
Antecipe Como a constante de decaimento corresponde a uma fração pequena do decaimento anual, devemos esperar que a maior parte do trítio permaneça após 5 anos.

PLANEJE A massa total do isótopo em uma amostra é proporcional ao número de núcleos daquele isótopo na amostra. Portanto, a dependência da massa de um isótopo radioativo com o tempo segue a lei do decaimento radioativo como o número de nucleídeos da amostra. Isto é, como $m \propto N$, podemos escrever, no lugar da Eq. 3, a expressão $m = m_0e^{-kt}$, em que m é a massa total do isótopo radioativo no tempo t e a massa inicial é m_0.

[illegible]

De $m = m_0e^{-kt}$

$$m = (1{,}00\ g) \times e^{[illegible]}$$
$$= 0{,}75\ g$$

1,0 g
0,75 g
Massa
0 5,0 Tempo (a)

Avalie Como esperado, só uma pequena quantidade do isótopo decaiu. Após 5,0 anos restarão 0,75 g do isótopo.

Teste 17.5A A constante de decaimento do férmio 254 é 210 s^{-1}. Que massa do isótopo restará, se uma amostra com massa 1,00 μg for guardada por 10, ms?

[***Resposta:*** 0,12 μg]

Teste 17.5B A constante de decaimento do nuclídeo netúnio 237 é $3{,}3 \times 10^{-7}\ a^{-1}$. Que massa do isótopo estará presente se uma amostra com massa 5,0 μg sobreviver por 1,0 Ma (1,0 milhão de anos)?

O decaimento radioativo é normalmente discutido em termos de **meia-vida**, $t_{1/2}$, isto é, o tempo necessário para que se desintegre a metade do número inicial dos núcleos. Como fizemos na Seção 14.5, encontramos a relação entre $t_{1/2}$ e k fazendo $N = \frac{1}{2}N_0$ e $t = t_{1/2}$ na Eq. 3.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (4)^*$$

Essa equação mostra que quanto maior for o valor de k, mais curta será a meia-vida do nuclídeo. Os nuclídeos com tempos de meia-vida curtos são menos estáveis do que os nuclídeos com tempos de meia-vida longos. Eles decaem mais em um dado período de tempo e são mais "quentes" (mais intensamente radioativos) do que os nuclídeos com tempos de meia-vida longos.

Ponto para pensar: Pode ser vantajoso quando os reatores nucleares produzem muito lixo radioativo?

Os tempos de meia-vida incluem um intervalo muito extenso (Tabela 17.5). Vejamos o estrôncio 90, cujo tempo de meia-vida é 28,1 a. Esse nuclídeo ocorre na **precipitação radioativa**, a poeira fina que se deposita das nuvens após a explosão de uma bomba nuclear, e pode ocorrer também na liberação acidental de materiais radioativos no ar. Como ele é quimicamente muito semelhante ao cálcio, o estrôncio acompanha esse elemento no ambiente e se incorpora aos ossos de animais. Uma vez lá, ele continua a emitir radiação por muitos anos. Aproximadamente 10 meias-vidas (para o estrôncio 90, 281 a) devem se passar antes que a atividade de uma amostra caia até 1/1.000 de seu valor inicial. A meia-vida do iodo 131, que foi liberado no incêndio acidental da usina nuclear de Chernobyl, é somente 8,05 d, mas ele se acumula na glândula tireoide. Diversos casos de câncer da tireoide foram ligados à exposição ao iodo 131 proveniente do acidente nuclear. O plutônio 239 tem meia-vida igual a 24 ka (24.000 anos). Isso significa que são necessárias instalações próprias para o armazenamento dos resíduos de plutônio por longos períodos e a terra contaminada com plutônio não poderá ser habitada novamente por milhares de anos sem enormes gastos com a reparação.

Nuclídeo	Meia-vida, $t_{1/2}$
trício	12,3 a
carbono-14	5,73 ka
carbono-15	2,4 s
potássio-40	1,26 Ga
cobalto-60	5,26 a
estrôncio-90	28,1 a
iodo-131	8,05 d
césio-137	30,17 a
rádio-226	1,60 ka
urânio-235	0,71 Ga
urânio-238	4,5 Ga
férmio-244	3,3 ms

TABELA 17.5 Meia-vida dos isótopos radioativos*

*a = ano, d = dia

A constante de meia-vida de um nuclídeo é usada, na prática, na determinação da idade de artefatos arqueológicos. Na **datação isotópica**, mede-se a atividade dos isótopos radioativos que eles contêm. Os isótopos radioativos usados para a datação incluem o urânio 238, o potássio 40 e o trício. Entretanto, o exemplo mais importante é a **datação por carbono radioativo**, que utiliza o decaimento β do carbono-14, cuja meia-vida é 5.730 a.

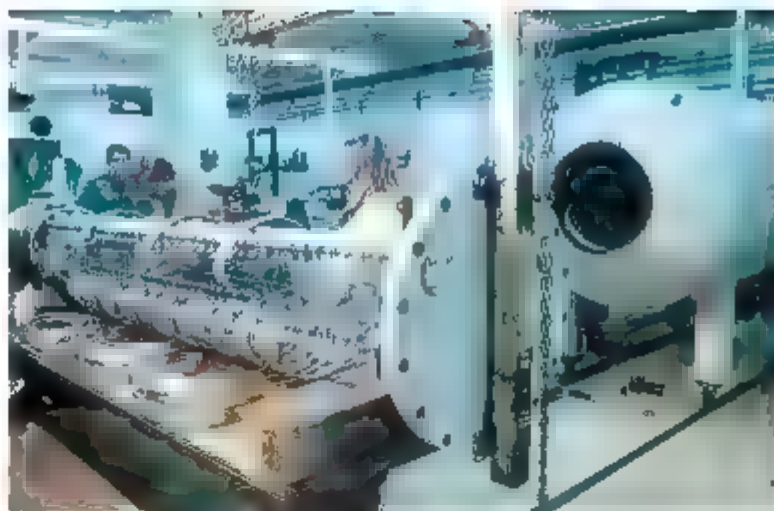
O carbono 12 é o principal isótopo do carbono, mas existe uma proporção pequena de carbono-14 em todos os seres vivos. Seus núcleos são produzidos quando os núcleos de nitrogênio da atmosfera são bombardeados pelos nêutrons formados nas colisões de raios cósmicos com outros núcleos:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}p$$

Os átomos de carbono 14 são produzidos na atmosfera em velocidade aproximadamente constante e a proporção entre o carbono 14 e o carbono 12 na atmosfera tende a permanecer constante com o tempo. Os átomos de carbono-14 são incorporados aos organismos vivos como $^{14}CO_2$ por meio da fotossíntese e da digestão. Eles deixam os organismos vivos pelos processos normais de excreção e respiração e também por decaimento a uma velocidade determinada. Como resultado, todos os organismos vivos têm uma razão fixa (de cerca de 1 para 10^{12}) entre os átomos de carbono 14 e os átomos de carbono 12, e 1,0 g de carbono natural tem a atividade de 15 desintegrações por minuto.

Quando o organismo morre, não ocorre mais troca do carbono com a vizinhança. Entretanto, os núcleos de carbono 14 que estão no organismo morto continuam a desintegrar-se com uma meia-vida constante; logo, a relação entre carbono-14 e carbono 12 decresce. A razão observada em uma amostra de tecido morto pode, portanto, ser usada para estimar o tempo decorrido desde a morte.

Os testes nucleares aumentam a quantidade de carbono-14 no ar e as sensíveis técnicas de datação por carbono radioativo levam em conta esse aumento.

FIGURA 17.19 Na versão moderna da técnica de datação através do carbono-14, usa-se um espectrômetro de massas para determinar a proporção entre o número de núcleos de carbono-14 e o número de núcleos de carbono-12 existentes em uma amostra.

Na técnica desenvolvida por Willard Libby, em Chicago, no final dos anos 40, a proporção de carbono-14 é determinada pelo monitoramento da radiação β proveniente do CO_2 obtido pela combustão da amostra. Esse procedimento é ilustrado no Exemplo 17.4. Na versão moderna da técnica, que só requer alguns poucos miligramas de amostra, os átomos de carbono são convertidos em íons C^- pelo bombardeamento da amostra com átomos de césio. Os íons C^- são acelerados por campos elétricos e os isótopos do carbono são separados e contados em um espectrômetro de massas (Fig. 17.19).

EXEMPLO 17.4

Interpretação da datação com carbono-14

Uma amostra de carbono de massa 1,00 g, proveniente de uma árvore encontrada em um sítio arqueológico no Arizona, Estados Unidos, produziu $7{,}9 \times 10^3$ desintegrações do carbono-14 em um período de 20,0 horas. No mesmo período, 1,00 g de carbono de uma fonte recente produziu $1{,}84 \times 10^4$ desintegrações. Calcule a idade da amostra arqueológica. A meia-vida do ^{14}C é 5,73 ka.

Antecipe Como a meia-vida do ^{14}C é 5,73 ka e a atividade da amostra caiu a menos da metade da amostra moderna, devemos esperar que ela seja mais antiga do que 5 730 anos.

PLANEJE Rearranje, inicialmente, a Eq. 3 para obter uma expressão para o tempo e, depois, expresse k em termos de $t_{1/2}$ usando a Eq. 4. Supondo que a proporção de carbono-14 da atmosfera seja a mesma, hoje e quando o tecido da amostra antiga estava vivo, então a atividade *original* da amostra antiga pode ser considerada a mesma da amostra recente. Pode-se, portanto, fazer N/N_0 igual à razão do número de desintegrações das amostras antiga e recente.

RESOLVA

De $N = N_0 e^{-kt}$

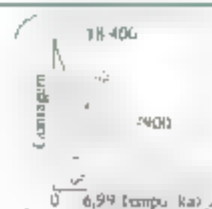
$$t = -\frac{1}{k}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

De $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Substitua os dados.

$$t = -\frac{5{,}73\ \text{ka}}{\ln 2} \times \ln\left(\frac{7\,900}{18\,400}\right)$$

$$= 6{,}99\ \text{ka}$$

Avalie Como esperado, a idade da amostra é superior a 5.730 anos. Pode-se concluir que aproximadamente 7.000 anos se passaram desde que o pedaço de madeira era parte de uma árvore viva.

Teste 17.6A Uma amostra de carbono de massa 250 mg, extraída da madeira de uma tumba em Israel, produziu [illegible] desintegrações de carbono-14 em [illegible] h. Estime o tempo decorrido desde a morte do indivíduo, considerando a mesma atividade de uma amostra recente, como no Exemplo 17.4.

[**Resposta:** 5,1 ka]

Teste 17.6B Uma amostra de carbono de massa 1,00 g, obtida dos pergaminhos encontrados na região do Mar Morto, no Oriente Médio, produziu $1,4 \times 10^{[illegible]}$ desintegrações do carbono-14 em 20 h. Estime o tempo aproximado decorrido desde que as peles dos pergaminhos foram removidas das ovelhas, considerando que a atividade era igual à de uma amostra recente, como no Exemplo 17.4.

A lei de decaimento radioativo mostra que o número de núcleos radioativos decai exponencialmente com o tempo, com meia-vida característica. Os isótopos radioativos são usados para determinar as idades de objetos.

17.8 Usos dos radioisótopos

Os **radioisótopos** são isótopos radioativos. Eles são usados na cura de doenças, como descrito no Quadro 17.1, e também na preservação de alimentos, no acompanhamento dos mecanismos das reações e como combustíveis de naves espaciais.

Os **traçadores radioativos** são isótopos usados para acompanhar mudanças e determinar posições. Por exemplo, uma amostra de açúcar pode ser *marcada* com carbono-14, isto é, alguns dos átomos de carbono-12 das moléculas do açúcar são substituídos por átomos de carbono-14, que podem ser detectados por contadores de radiação. Dessa forma, as alterações que um número muito pequeno de moléculas do açúcar, que não podem ser detectadas por outros meios, sofrem no organismo podem ser monitoradas. Fertilizantes marcados com nitrogênio, fósforo e potássio radioativos são usados para acompanhar o mecanismo de crescimento das plantas e a passagem desses elementos pelo ambiente. Os químicos e bioquímicos usam traçadores para estudar o mecanismo das reações. Por exemplo, se água contendo oxigênio-18 é usada na fotossíntese, o oxigênio produzido contém oxigênio-18:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2{}^{18}O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s, \text{glicose}) + 6\,{}^{18}O_2(g)$$

Esse resultado mostra que o oxigênio produzido vem das moléculas de água, e não das moléculas de dióxido de carbono.

Os radioisótopos têm aplicações comerciais importantes. Por exemplo, o amerício-243 é usado em detectores de fumaça. Seu papel é ionizar todas as partículas da fumaça, o que permite a passagem de corrente e aciona o alarme. A exposição à radiação é usada também na esterilização de alimentos e na inibição da germinação de batatas. A radiação mata as bactérias que estragam os alimentos, mas não produz substâncias prejudiciais à saúde. Os isótopos radioativos que liberam muita energia na forma de calor são usados para fornecer energia em regiões de difícil acesso, onde o abastecimento com geradores não seria possível. Naves espaciais não tripuladas, como a Voyager 2, são abastecidas por plutônio produzido em reatores nucleares.

Os isótopos também são usados na determinação das características do ambiente. Assim como o carbono-14 é utilizado para datar materiais orgânicos, os geólogos podem determinar a idade de substâncias muito antigas, como as rochas, usando materiais com meias-vidas mais longas. O urânio-238 ($t_{1/2}$ = 4,5 Ga; 1 Ga = 10^9 anos) e potássio-40 ($t_{1/2}$ = 1,26 Ga) são usados para datar rochas muito antigas. O potássio-40 se desintegra por captura de um elétron para formar o argônio-40. A rocha é colocada sob vácuo e esmagada, e um espectrômetro de massas mede a quantidade de gás argônio liberada. Essa técnica foi usada para determinar a idade de rochas da superfície da Lua. O resultado mostrou que as rochas tinham entre 3,5 e 4,[illegible] bilhões de anos, mais ou menos a mesma idade das rochas da Terra.

Os radioisótopos são usados como fontes de aquecimento de longa duração, no estudo do meio ambiente e no acompanhamento de movimentos. Eles são usados na biologia como traçadores em caminhos do metabolismo, na química para acompanhar mecanismos de reação e na geologia para determinar a idade das rochas.

ENERGIA NUCLEAR

As reações nucleares podem liberar enormes quantidades de energia e os reatores nucleares são muito usados na produção de energia. Os benefícios da energia nuclear incluem a grande quantidade de energia que pode ser obtida de uma pequena massa de combustível e a ausência de poluição química do tipo associado aos combustíveis fósseis. Entretanto, como outras fontes de energia, a energia nuclear apresenta grandes desafios técnicos e imprevistos. As próximas seções descrevem alguns dos princípios envolvidos.

17.9 Conversão massa-energia

A energia liberada quando os núcleons de um núcleo adotam um arranjo mais estável pode ser calculada por comparação das massas dos reagentes e produtos nucleares. A teoria da relatividade de Einstein nos diz que a massa de um objeto é uma medida de seu conteúdo de energia. Quanto maior for a massa de um objeto, maior será sua energia. Mais especificamente, a energia total, E, e a massa, m, relacionam-se pela famosa equação de Einstein:

$$E = mc^2 \qquad (5)^*$$

em que c é a velocidade da luz ($3{,}00 \times 10^8$ m·s^{-1}). Essa relação mostra que a perda de energia é sempre acompanhada de perda de massa.

A perda de massa que sempre acompanha a perda de energia é normalmente muito pequena para ser detectada. Mesmo nas reações químicas fortemente exotérmicas, como as que liberam 10^3 kJ de energia, a diferença entre as massa dos produtos e reagentes é somente 10^{-8} g. Em uma reação nuclear, em que as trocas de energia são muito grandes, a perda de massa é mensurável e podemos calcular a energia liberada a partir da variação observada na massa.

A **energia de ligação nuclear**, E_{lig}, é a energia *liberada* quando prótons e nêutrons se juntam para formar um núcleo. Todas as energias de ligação são positivas, isto é, o núcleo tem energia mais baixa do que a dos núcleons que o formam. Quanto maior for a energia de ligação, menor será a energia do nuclídeo. A energia de ligação normalmente é fornecida como energia por núcleon, e outra maneira de imaginar a energia de ligação é como a energia média necessária para separar um núcleon de seu núcleo. Podemos usar a equação de Einstein para calcular a energia de ligação nuclear a partir da diferença de massa, Δm, entre o núcleo e os núcleons separados. Por exemplo, o ferro-56 tem 26 prótons, cada um com massa m_p, e 30 nêutrons, cada um com massa m_n. A diferença de massa entre o núcleo e os núcleons separados é

$$\Delta m = \sum m(\text{produtos}) - \sum m(\text{reagentes}) = m(^{56}\text{Fe}) - (26m_p + 30m_n)$$

Podemos, então, calcular a energia de ligação a partir da diferença de massa:

$$E_{lig} = |\Delta m| \times c^2 \qquad (6)^*$$

Usa-se o valor absoluto da diferença de massa porque todas as energias de ligação são positivas. As energias de ligação são apresentadas em elétron-volts (eV) ou, mais especificamente, milhões de elétron-volts (1 MeV = 10^6 eV):

$$1 \text{ eV} = 1{,}60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Como as massas dos nuclídeos são muito pequenas elas são normalmente dadas como múltiplos da **constante de massa atômica**, m_u. A constante de massa atômica é definida como exatamente $\frac{1}{12}$ da massa de um átomo de carbono-12:

$$m_u = \frac{m(^{12}\text{C})}{12}$$

O valor medido mais atual da massa do carbono-12 é

$$m_u = 1{,}6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

A massa de um átomo em termos da constante de massa atômica é numericamente igual à massa molar em gramas por mol. Por exemplo, a massa molar do carbono-12 é exatamente 12 g·mol^{-1}, e a massa de um átomo de carbono-12 é exatamente 12 m_u.

Uma nota em boa prática: Distinga a constante de massa atômica, m_u, da unidade de massa atômica u. Se a massa molar do nuclídeo é M, a massa do nuclídeo deve ser escrita como $(M/\text{g·mol}^{-1})m_u$ sem separação, porque é um múltiplo da constante, ou $(M/\text{g·mol}^{-1})$ u separado,

porque é um múltiplo da unidade). Por exemplo, para ^{19}F, para o qual $M = 19{,}00$ g/mol^{-1}, a massa de um átomo é escrita como $19{,}00m_u$ ou 19,00 u. As duas notações são relacionadas por $m_u = 1$ u. A unidade 1 u era escrita como 1 amu e você ainda pode encontrar essa forma.

Ao calcular Δm para uma reação nuclear, usaremos a massa do átomo de ^{1}H e não a massa de cada próton. Essa estratégia nos permitirá usar as massas dos isótopos no lugar das massas dos núcleos atômicos isolados para calcular Δm, porque o número de elétrons do isótopo será igual ao número total de elétrons dos átomos de ^{1}H do outro lado da equação, e suas massas se cancelam. A energia de ligação elétron-núcleo, que contribui para a massa de um átomo, é equivalente a somente cerca de $m_u/10^8$ por próton, e pode ser ignorada em cálculos elementares.

EXEMPLO 17.5

Cálculo da energia de ligação nuclear

Calcule a energia de ligação nuclear do hélio-4, em elétron-volts, dadas as seguintes massas: ^{4}He, $4{,}0026m_u$; ^{1}H, $1{,}0078m_u$; n, $1{,}0087m_u$.

Antecipe Como as reações nucleares podem liberar quantidades muito grandes de energia, devemos esperar um valor alto para a energia de ligação.

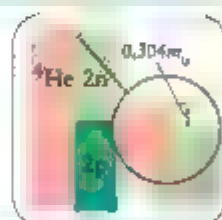
PLANEJE A energia de ligação nuclear é a energia liberada pela formação do núcleo a partir de seus núcleons. Use átomos de H em vez dos prótons para levar em conta as massas dos elétrons na produção do He. Comece por escrever a equação nuclear da formação do nuclídeo a partir de átomos de hidrogênio e nêutrons e, depois, calcule a diferença de massas entre os produtos e os reagentes, e converta o resultado em quilogramas. Por fim, use a relação de Einstein para calcular a energia correspondente a essa perda de massa e converta as unidades a elétron-volts.

RESOLVA

Escreva a equação nuclear.

$$2\,{}^1\text{H} + 2\,{}^1\text{n} \longrightarrow {}^4\text{He}$$

Calcule a variação de massa.

$$\begin{aligned}\Delta m &= m(^4\text{He}) - (2m_p + 2m_n)\\ &= 4{,}0026m_u - [2(1{,}0078) + 2(1{,}0087)]m_u\\ &= -0{,}0304m_u\end{aligned}$$

Converta em quilogramas.

$$\Delta m = -0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

Calcule a energia de ligação a partir de $E_{lig} = |\Delta m| \times c^2$.

$$\begin{aligned}E_{lig} &= |-0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}| \times (3{,}00 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2\\ &= 4{,}54 \times 10^{-12}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\text{s}^{-2} = 4{,}54 \times 10^{-12}\ \text{J}\end{aligned}$$

Converta a energia de ligação em milhões de elétron-volts.

$$E_{lig} = 4{,}54 \times 10^{-12}\ \text{J} \times \frac{1\ \text{eV}}{1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}} \times \frac{1\ \text{MeV}}{10^6\ \text{eV}} = 28{,}3\ \text{MeV}$$

Avalie O valor da energia de ligação mostra que 4,54 pJ (1 pJ = 10^{-12} J) ou 28,3 MeV são liberados quando um núcleo de ^{4}He se forma a partir de seus núcleons. (Note que na penúltima etapa usamos 1 kg·m^2·s^{-2} = 1 J.) Embora pareça pequena, na escala atômica é muito grande. A energia de ligação total de 1 mol de átomos de He é $1{,}09 \times 10^{12}$ J, ou 10,9 TJ.

Teste 17.7A Calcule a energia de ligação, em elétron-volts, de um núcleo de carbono-12.

[*Resposta:* 92,3 MeV]

Teste 17.7B Calcule a energia de ligação molar, em elétron-volts, dos núcleos de urânio-235. A massa de um átomo de urânio-235 é $235{,}0439m_u$.

FIGURA 17.20 Variação da energia de ligação nuclear por núcleon. A energia de ligação máxima por núcleon ocorre perto do ferro e do níquel. Seus núcleos possuem energia mais baixa do que os demais, porque estão mais fortemente ligados. (O eixo vertical é E_{lig}/A.)

A Figura 17.20 mostra a energia de ligação por núcleon, E_{lig}/A, dos elementos. O gráfico mostra que os núcleons estão mais fortemente ligados nos elementos próximos do ferro e do níquel. Essa energia de ligação elevada é uma das razões pelas quais o ferro e o níquel são tão abundantes em meteoritos e em planetas rochosos como a Terra. A energia de ligação por núcleon é menor para todos os demais nuclídeos. Podemos inferir que os núcleos dos átomos leves ficam mais estáveis quando se "fundem" e que os núcleos pesados ficam mais estáveis quando sofrem "fissão" e se dividem em núcleos mais leves.

As energias de ligação nucleares são determinadas pela aplicação da fórmula de Einstein à diferença de massa entre o núcleo e seus componentes. O ferro e o níquel têm a energia de ligação mais alta por núcleon.

17.10 Fissão nuclear

Em 1938, Lise Meitner, Otto Hahn e Fritz Strassman perceberam que ao bombardear átomos pesados, como o urânio, com nêutrons, eles podiam "quebrar" o átomo em fragmentos menores em reações de fissão e liberar quantidades muito grandes de energia. Podemos estimar a energia que seria liberada usando a equação de Einstein, como fizemos no Exemplo 17.5.

Observe que não cancelamos os nêutrons, embora eles apareçam em ambos os lados da equação. Como as equações das reações químicas elementares, as equações nucleares mostram o processo específico.

EXEMPLO 17.6

Cálculo da energia liberada durante a fissão

Quando os núcleos de urânio-235 são bombardeados com nêutrons, eles podem quebrar-se de várias maneiras, como esferas de vidro que se partem em fragmentos de tamanhos diferentes. Em um dos processos, o urânio-235 forma bário-142 e criptônio-92.

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{142}_{56}Ba + ^{92}_{36}Kr + 2\,^{1}_{0}n$$

Calcule a energia liberada (em joules) quando 1,0 g de urânio-235 sofre essa reação de fissão. As massas das partículas são: ^{235}U, $235{,}04m_u$; ^{142}Ba, $141{,}92m_u$; ^{92}Kr, $91{,}92m_u$; n, $1{,}0087m_u$.

Antecipe Os processos de fissão são usados para a produção de energia e, portanto, devemos esperar a liberação de grande quantidade de energia.

PLANEJE Se conhecemos a perda de massa, podemos encontrar a energia liberada usando a equação de Einstein. Portanto, devemos calcular a massa total das partículas em cada lado da equação, obter a diferença e substituir a diferença na Eq. 6. A seguir, determinamos o número de núcleos da amostra a partir de $N = m(\text{amostra})/m(\text{átomos})$ e, por fim, multiplicamos a energia liberada na fissão de um núcleo por esse número para encontrar a energia liberada pela amostra.

RESOLVA

Calcule a massa dos produtos.

$$\begin{aligned} m(\text{produtos}) &= m(\text{Ba}) + m(\text{Kr}) + 2m(\text{n}) \\ &= \{141{,}92 + 91{,}92 + 2(1{,}0087)\}m_u \\ &= 235{,}86m_u \end{aligned}$$

Calcule a massa dos reagentes.

$$\begin{aligned} m(\text{reagentes}) &= m(\text{U}) + m(\text{n}) \\ &= 235{,}04m_u + 1{,}0087m_u = 236{,}05m_u \end{aligned}$$

Calcule a variação de massa.

$$\Delta m = 235{,}86m_u - 236{,}05m_u = -0{,}19m_u$$

Expresse esta variação em quilogramas.

$$\Delta m = -0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

Calcule a variação de energia para a fissão de um núcleo a partir de $\Delta E = \Delta mc^2$.

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}) \times (3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1})^2 \\ &= \{(-0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}) \times (3{,}00 \times 10^{8})^2\}\ \text{J}\ (= -2{,}8 \times 10^{-11}\ \text{J})\end{aligned}$$

Encontre o número de átomos, N, da amostra a partir de $N = m(\text{amostra})/m(\text{átomos})$.

$$N = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{235{,}04 m_u} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{235{,}04 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}}\ (= 2{,}6 \times 10^{21})$$

Calcule a variação total de energia a partir de $\Delta E(\text{total}) = N\Delta mc^2$.

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{235{,}04 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}} \times \{(-0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}) \times (3{,}00 \times 10^{8})^2\}\ \text{J} \\ &= -7{,}3 \times 10^{10}\ \text{J}\end{aligned}$$

Avalie Como esperado, a energia liberada é grande: 73 GJ e 1,3 milhão de vezes mais energia do que seria produzida pela queima de 1,0 g de metano, o componente principal do gás natural.

Teste 17.8A Outra maneira de obter a fissão do urânio-235 é

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{135}_{52}\text{Te} + {}^{100}_{40}\text{Zr} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

Calcule a variação de energia quando 1,0 g de urânio-235 sofre fissão por esse processo. As massas necessárias são $^{235}_{92}$U, 235,04m_u; n, 1,0087m_u; $^{135}_{52}$Te, 134,92m_u; $^{100}_{40}$Zr, 99,92m_u.

[*Resposta*: 77 GJ]

Teste 17.8B Uma reação nuclear muito destrutiva é uma das muitas que ocorrem na bomba atômica de ^{235}U:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{138}_{56}\text{Ba} + {}^{86}_{36}\text{Kr} + 12\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Quanta energia é liberada quando 1,0 g de urânio-235 sofre fissão por esse processo? As massas adicionais necessárias são $^{138}_{56}$Ba, 137,91m_u; $^{86}_{36}$Kr, 85,91m_u.

FIGURA 17.21 Na fissão nuclear espontânea as oscilações do núcleo pesado (a) provocam a divisão do núcleo, formando dois ou mais núcleos menores de massas semelhantes. (b) Neste caso, dois nêutrons são liberados.

A **fissão nuclear espontânea** ocorre quando as oscilações naturais de núcleos pesados fazem com que eles se quebrem em dois núcleos de massa semelhante (Fig. 17.21). Podemos pensar que o núcleo se distorce e adquire a forma de halteres e, então, quebra-se em dois núcleos menores. Um exemplo é a desintegração do amerício-244 em iodo e molibdênio:

$$^{244}_{95}\text{Am} \longrightarrow {}^{134}_{53}\text{I} + {}^{107}_{42}\text{Mo} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

A fissão não ocorre sempre da mesma forma. Por exemplo, mais de 200 isótopos de 35 elementos diferentes foram identificados entre os produtos de fissão do urânio-235, a maior parte com números de massa próximos de 90 ou 130 (Fig. 17.22).

A **fissão nuclear induzida** é a fissão causada pelo bombardeamento de núcleos pesados com nêutrons (Fig. 17.23). O núcleo quebra-se em dois fragmentos quando atingido por um projétil. Os núcleos que podem sofrer fissão induzida são chamados de **fissionáveis**. Para a maior parte dos núcleos, a fissão só ocorre se os nêutrons que colidem viajam com rapidez suficiente para atingir os núcleos e quebrá-los pelo impacto. O urânio-238 sofre fissão por esse mecanismo. Os **núcleos físseis**, por outro lado, são os núcleos que podem se quebrar, mesmo com nêutrons lentos. Eles incluem o urânio-235, o urânio-233 e o plutônio-239, que são os combustíveis de usinas nucleares.

Após a indução da fissão nuclear, as reações continuam a ocorrer mesmo se o suprimento de nêutrons for interrompido, desde que a fissão produza mais nêutrons. Essa fissão autossustentada ocorre nos átomos de urânio-235, que sofre numerosos processos de fissão, inclusive

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Se os três nêutrons produzidos se chocam com três outros núcleos físseis, após o ciclo seguinte de fissão, existirão nove nêutrons que podem induzir a fissão em mais nove núcleos. Na linguagem da Seção 14.9, os nêutrons são **propagadores** de uma reação em cadeia ramificada (Fig. 17.24).

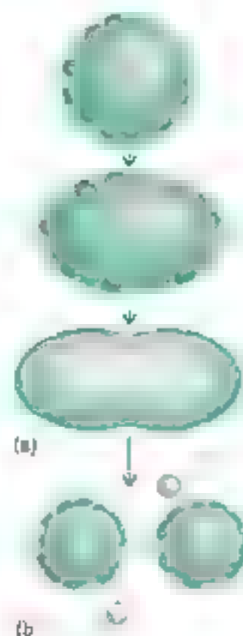



FIGURA 17.22 Rendimento da fissão do urânio-235. Observe que, na maior parte, os produtos de fissão estão nas regiões próximas de $A = 90$ e 130, e que relativamente poucos nuclídeos que correspondem à fissão simétrica (A próximo de 117) se formam.

FIGURA 17.25 Diagrama esquemático de um tipo de reator nuclear no qual a água age como moderador da reação nuclear. Neste reator de água pressurizada (PWR), o resfriamento é feito com água sob pressão. As reações de fissão produzem calor, que ferve a água no gerador de vapor. O vapor resultante gira as turbinas que geram eletricidade.

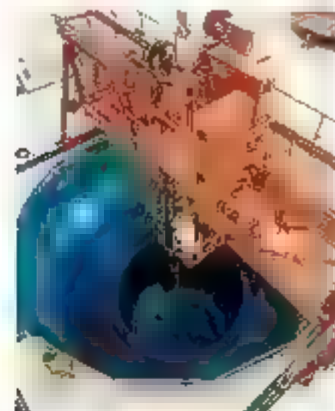



FIGURA 17.26 O núcleo de um reator que usa água leve (LWR) de uma usina de energia nuclear opera imerso em água.

os núcleos daqueles elementos. Infelizmente, a forte repulsão elétrica entre prótons torna difícil que eles se aproximem o suficiente para que ocorra a fusão. Os núcleos dos isótopos mais pesados do hidrogênio fundem-se mais facilmente porque os nêutrons adicionais contribuem para a força intensa e ajudam a capturar os prótons que se aproximam. Para conseguir a elevada energia cinética necessária para uma colisão bem-sucedida, os reatores de fusão têm de operar em temperaturas acima de 10^8 K.

Um dos esquemas de fusão usa o deutério (D, ^{2}H) e o trício (T, ^{3}H) na seguinte sequência de reações nucleares:

$$D + D \longrightarrow {}^3He + n$$

$$D + D \longrightarrow T + p$$

$$D + T \longrightarrow {}^4He + n$$

$$D + {}^3He \longrightarrow {}^4He + p$$

$$\text{Reação total: } 6\,D \longrightarrow 2\,{}^4He + 2\,p + 2\,n$$

A reação total libera 3×10^8 kJ por grama de deutério consumido. Essa energia corresponde à energia gerada pela Represa Hoover, uma represa de porte médio, operando na capacidade máxima por aproximadamente uma hora. O trício adicional é fornecido para facilitar o processo. Como o trício tem abundância natural muito baixa e é radioativo, ele é gerado no bombardeamento de lítio-6 com nêutrons na região próxima da zona da reação:

$${}^6Li + n \longrightarrow T + {}^4He$$

A fusão nuclear é muito difícil de ser obtida, porque os núcleos com carga devem ser arremessados uns contra os outros com energia cinética extremamente alta. Um modo de acelerar os núcleos a velocidades suficientemente elevadas é aquecê-los com uma explosão de fissão: este método é usado para produzir uma **explosão termonuclear**, uma explosão devido à fusão nuclear. Nas "bombas de hidrogênio", uma bomba de fissão (usando urânio ou plutônio) dispara uma bomba de fusão de lítio-6. As bombas de fusão podem ter capacidade destrutiva variável, porque não há massa crítica a ser mantida. As bombas de fusão mais comuns têm capacidade destrutiva 200 vezes maior do que as bombas de fissão que foram jogadas sobre as cidades de Hiroshima e Nagasaki, no Japão, no fim da Segunda Guerra Mundial.

Uma abordagem mais construtiva da fusão nuclear – que consegue a liberação controlada da energia nuclear – envolve o aquecimento de um **plasma**, ou gás ionizado, pela passagem de uma corrente elétrica. Fortes campos magnéticos evitam que os íons de alta velocidade do plasma atinjam as paredes do reator. Este método de obtenção de fusão é objeto de intensa pesquisa e está começando a mostrar resultados (Fig. 17.27).

A fusão nuclear utiliza a energia liberada pela fusão de núcleos leves para formar núcleos mais pesados.

FIGURA 17.27 A pesquisa em fusão nuclear controlada está sendo desenvolvida em diversos países. Vemos aqui o reator Tokomak experimental de fusão do Princeton Plasma Physics Laboratory.

17.12 Química da energia nuclear

A Química é a chave para o uso seguro da energia nuclear. Ela é usada na preparação do combustível, na recuperação de importantes produtos de fissão e na remoção segura ou na utilização dos resíduos nucleares.

FIGURA 17.28 A pechblenda é um mineral comum de urânio. É uma variedade de uraninita, UO_2.

O urânio é o combustível dos reatores nucleares. Seu mineral mais importante é a *pechblenda*, UO_2 (Fig. 17.28), obtida, em parte, de minas no Novo México e em Wyoming, Estados Unidos. O urânio é refinado para reduzir o minério a metal e enriquecê-lo, isto é, aumentar a abundância de um isótopo específico – neste caso, o urânio 235. A abundância natural do urânio 235 é aproximadamente 0,7%. Para uso em um reator nuclear, essa fração dever ser aumentada para aproximadamente 3%.

O procedimento de enriquecimento utiliza a pequena diferença de massa entre os hexafluoretos de urânio 235 e de urânio 238 para separá-los. O primeiro procedimento a ser desenvolvido é a transformação do urânio em hexafluoreto de urânio, UF_6, que pode ser vaporizado facilmente. A diferença entre as velocidades de efusão dos dois fluoretos isotópicos é usada então para separá-los. Segundo a lei de efusão de Graham (velocidade de efusão ∝ 1/(massa molar)$^{1/2}$, Seção 4.9), as velocidades de efusão do $^{235}UF_6$ (massa molar, 349,0 g·mol^{-1}) e $^{238}UF_6$ (massa molar, 352,1 g·mol^{-1}) devem estar na razão

Como a relação é tão próxima de 1, o vapor deve efundir repetidamente através de barreiras porosas formadas por telas com grande número de pequenos orifícios. Na prática, isso tem de ocorrer milhares de vezes.

Como o processo de efusão é tecnicamente complexo e utiliza grande quantidade de energia, os cientistas e os engenheiros continuam a pesquisar procedimentos alternativos de enriquecimento. Um deles utiliza centrífugas em que as amostras de vapor de hexafluoreto de urânio giram em velocidades muito altas. A rotação faz com que as moléculas de $^{238}UF_6$, mais pesadas, sejam jogadas para fora e possam ser coletadas na forma de um sólido nas peças externas do rotor, deixando uma proporção mais elevada de $^{235}UF_6$ no material próximo do eixo do rotor, de onde ele pode ser removido.

Depois do uso, o combustível nuclear ainda é radioativo. Ele é formado por uma mistura de urânio e produtos de fissão. Os resíduos do reator nuclear podem ser processados e certa quantidade reutilizada, mas a percentagem processada depende do preço do urânio. Quando o preço é baixo, como era no fim dos anos 90, a maior parte dos resíduos nucleares é armazenada para processamento posterior.

O processamento dos resíduos nucleares é complexo. O urânio 235 remanescente deve ser recuperado, o plutônio produzido deve ser extraído e os produtos de fissão, de pouca utilidade, mas ainda radioativos, devem ser armazenados com segurança (Fig. 17.29). Os

FIGURA 17.29 Recipientes com altos níveis de resíduos, inclusive césio-137 e estrôncio-90, trabalham sob uma camada protetora de água. Se os recipientes não estivessem protegidos, a radiação que eles emitiriam seria grande o bastante para provocar a morte em cerca de 4 s.

FIGURA 17.30 Este tambor com resíduos radioativos, de 35 anos de idade, sofreu corrosão e o material radioativo vazou para o solo. O tambor estava armazenado em um dos depósitos de resíduos nucleares do Laboratório de manufatura e pesquisa nucleares do Departamento Americano de Energia, em Hanford, Washington, Estados Unidos. Diversos depósitos desse laboratório foram seriamente contaminados e tiveram de ser limpos e reconfigurados para maior estabilidade.

produtos de fissão muito radioativos (HRF) dos bastões de combustível nuclear utilizados devem ser armazenados até que seu nível de radioatividade deixe de ser perigoso (cerca de 10 meias-vidas). Geralmente, eles são enterrados, mas mesmo o enterro de resíduos radioativos não está livre de problemas. Os cilindros de metal usados no armazenamento podem se corroer e liberar resíduos radioativos líquidos que podem atingir fontes de água potável (Fig. 17.30). O vazamento pode ser reduzido pela incorporação dos produtos de HRF em um vidro — um sólido formado por uma rede complexa de átomos de silício e de oxigênio. Os produtos de fissão são, geralmente, óxidos do tipo que formam um dos componentes do vidro — eles formam retículos (veja a Seção 6.10), isto é, eles ajudam a formar uma rede relativamente desordenada de Si—O, em vez de induzir a cristalização em uma rede ordenada de átomos. A cristalização é perigosa porque as regiões cristalinas facilmente se rompem e poderiam deixar o material radioativo incorporado exposto à umidade. A água poderia dissolvê-los e carregá-los para fora da área de armazenamento. Uma alternativa é incorporar os resíduos radioativos em materiais cerâmicos duros (Seção 6.11). Um exemplo é Synroc, um material cerâmico à base de titanatos que pode incorporar os resíduos radioativos em sua rede cristalina.

O urânio é extraído por uma série de reações que levam ao hexafluoreto de urânio. Os isótopos são então separados por vários procedimentos. Alguns resíduos radioativos são atualmente convertidos em vidros ou materiais cerâmicos para serem armazenados no subsolo.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Escrever, completar e balancear as equações nucleares (Exemplos 17.1 e 17.2).

❑ 2 Usar a banda de estabilidade para predizer os tipos de decaimento mais prováveis de um determinado núcleo radioativo (Teste 17.3).

❑ 3 Distinguir as radiações α, β e γ por sua resposta a um campo elétrico, seu poder de penetração e sua eficiência biológica relativa (Seções 17.1 e 17.6).

❑ 4 Predizer a quantidade de amostra radioativa restante após um certo período de tempo, levando em conta a constante de decaimento ou meia-vida da amostra (Exemplo 17.3).

❑ 5 Usar a meia-vida de um isótopo para determinar a idade de um objeto (Exemplo 17.4).

❑ 6 Calcular a energia de ligação nuclear de um dado nuclídeo (Exemplo 17.5).

❑ 7 Calcular a energia liberada durante uma reação nuclear (Exemplo 17.6).

❑ 8 Estabelecer a diferença entre fissão nuclear e fusão nuclear e predizer que nuclídeos sofrerão cada tipo de processo (Seções 17.10 e 17.11).

❑ 9 Descrever alguns modos de armazenamento dos resíduos radioativos (Seção 17.12).

EXERCÍCIOS

Lembre-se de que o símbolo SI para 1 ano é 1a e que ele aceita os prefixos numéricos habituais, como em 1 ka = 10^3 a e 1 Ga = 10^9 a.

Os exercícios marcados com [C] *exigem cálculo avançado.*

Decaimento radioativo

17.1 Quando os núcleons se rearranjam nos seguintes núcleos-filhos, a energia varia na quantidade dada e é emitido um raio γ. Determine a frequência e o comprimento de onda do raio γ em cada caso: (a) cobalto-60, 1,33 MeV; (b) arsênio-80, 1,64 MeV; (c) ferro-59, 1,10 MeV. (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J).

17.2 Determine a frequência e o comprimento de onda do raio γ emitido no decaimento dos seguintes nuclídeos: (a) ferro-53, 3,04 MeV; (b) vanádio-52, 1,43 MeV; (c) escândio-44, 0,27 MeV; (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J).

17.3 *Isótonos* são nuclídeos que têm o mesmo número de nêutrons. Que isótopos do argônio e do cálcio são isótonos do potássio-40?

17.4 Que isótopos do criptônio e do selênio são isótonos (veja o Exercício 17.3) do bromo-80?

17.5 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento β^- do trício; (b) decaimento β^+ do ítrio-83; (c) decaimento β^- do criptônio-87; (d) decaimento α do protactínio-225.

17.6 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento α do califórnio-250; (b) decaimento de pósitron do rubídio-76; (c) captura de um elétron pelo arsênio-73; (d) decaimento β^- do crômio-56.

17.7 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento β^+ do boro-8; (b) decaimento β^- do níquel-63; (c) decaimento α do ouro-185; (d) captura de um elétron pelo berílio-7.

17.8 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento β^- do urânio-233; (b) emissão de um próton do cobalto-56; (c) decaimento β^- do hólmio-158; (d) decaimento α do polônio-212.

17.9 Diga que partícula foi emitida e escreva a equação nuclear balanceada de cada uma das seguintes transformações nucleares: (a) sódio-24 a magnésio-24; (b) ^{124}Sn a ^{124}Sb; (c) lantânio-140 a bário-140; (d) ^{228}Th a ^{224}Ra.

17.10 Diga que partícula foi emitida e escreva a equação nuclear balanceada de cada uma das seguintes transformações nucleares: (a) gadolínio-148 a samário-144; (b) flúor-17 a oxigênio-17; (c) prata-112 a cádmio-112; (d) plutônio-238 a urânio-234.

17.11 Complete as seguintes equações de reações nucleares:

(a) $^{11}B + ? \longrightarrow 2\,n + ^{11}N$
(b) $? + D \longrightarrow n + ^{36}Ar$
(c) $^{96}Mo + D \longrightarrow ? + ^{97}Tc$
(d) $^{45}Sc + n \longrightarrow \alpha + ?$

17.12 Complete as seguintes equações de reações nucleares:

(a) $^{12}O \longrightarrow 2\,p + ?$
(b) $^{17}C \longrightarrow ? + n + \beta$
(c) $^{146}Ba \longrightarrow ^{145}La + ? + n$
(d) $^{19}Ne \longrightarrow \beta^+ + ?$

Padrão de estabilidade nuclear

17.13 Os seguintes nuclídeos estão fora da banda de estabilidade. Diga o tipo de decaimento preferencial de cada um deles, decaimento β^-, decaimento β^+ ou decaimento α, e identifique o núcleo-filho: (a) cobre-68; (b) cádmio-103; (c) berquélio-243; (d) dúbnio-260.

17.14 Os seguintes nuclídeos estão fora da banda de estabilidade. Diga o tipo de decaimento preferencial de cada um deles, decaimento β^-, decaimento β^+ ou decaimento α, e identifique o núcleo-filho: (a) cobre-60; (b) xenônio-140; (c) amerício-246; (d) netúnio-240.

17.15 Identifique os nuclídeos-filhos em cada etapa do decaimento radioativo do urânio-235, se a série de emissões de partículas é α, β, α, β, α, α, α, β, α, β, α. Escreva a reação nuclear balanceada de cada etapa.

17.16 O netúnio-237 sofre a seguinte sequência de decaimentos radioativos: α, β, α, α, β, α, β, α. Escreva a equação nuclear balanceada de cada etapa.

Nucleossíntese

17.17 Complete as seguintes equações nucleares:

(a) $^{14}_{7}N + ? \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}p$
(b) $? + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{248}_{97}Bk + ^{0}_{-1}e$
(c) $^{243}_{95}Am + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{244}_{96}Cm + ? + \gamma$
(d) $^{13}_{6}C$ [illegible] $^{1}_{0}n \longrightarrow ? + \gamma$

17.18 Complete as seguintes equações nucleares:

(a) $? + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{21}_{11}Na + \gamma$
(b) $^{1}_{1}H + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{2}_{1}H + ?$
(c) [illegible]
(d) [illegible] Ne + [illegible] $\longrightarrow$ ^{24}Mg + γ

17.19 Complete as seguintes equações de transmutações nucleares:

(a) $^{20}_{10}Ne + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ? + ^{16}_{8}O$
(b) $^{20}_{10}Ne + ^{20}_{10}Ne \longrightarrow ^{16}_{8}O + ?$
(c) $^{44}_{20}Ca + ? \longrightarrow \gamma + ^{48}_{22}Ti$
(d) $^{27}_{13}Al + ^{2}_{1}H \longrightarrow ? + ^{28}_{13}Al$

17.20 Complete as seguintes equações de transmutações nucleares:

(a) $? + \gamma \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{20}_{11}Ne$
(b) $^{44}_{22}Ti + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{0}_{+1}e + ?$
(c) $^{241}_{95}Am + ? \longrightarrow 4\,^{1}_{0}n + ^{244}_{100}Fm$
(d) $? + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{244}_{96}Cm$

17.21 Uma explicação para a existência de elementos mais pesados do que o ferro é o processo rápido de captura de nêutrons (processo r). No processo r, de ocorrência proposta nas supernovas, muitos nêutrons de alta velocidade colidem com um núcleo de ferro. Alguns desses nêutrons são rapidamente capturados, resultando em um núcleo muito instável que decai imediatamente. Em cada etapa de decaimento um nêutron se converte em um próton. Escreva a equação nuclear total da absorção de seis nêutrons por um núcleo de ^{56}Fe e o subsequente decaimento a seis prótons.

17.22 Tem-se afirmado que o neônio presente em meteoritos foi gerado por reações nucleares. Uma dessas reações ocorre quando um átomo de silício-28 é bombardeado por prótons de raios cósmicos. Quando um desses prótons de alta energia é absorvido, forma-se um isótopo do neônio, três prótons, um nêutron e uma partícula α. Identifique o isótopo do neônio que se forma e escreva a equação nuclear do processo.

17.23 Escreva uma equação nuclear para cada um dos seguintes processos: (a) oxigênio-17 produzido pelo bombardeamento de

nitrogênio-14 com partículas α; (b) amerício-240 produzido pelo bombardeamento do plutônio-239 com nêutrons.

17.24 Escreva uma equação nuclear para cada uma das seguintes transformações: (a) ^{257}Rf produzido pelo bombardeamento de califórnio-245 com núcleos de carbono-12; (b) a primeira síntese de ^{266}Mt pelo bombardeamento de bismuto-209 com núcleos de ferro-58. Sabendo que o primeiro decaimento do meitnério é uma emissão α, qual é o núcleo-filho?

17.25 Qual seria o nome sistemático e o símbolo atômico de: (a) o elemento 126; (b) o elemento 136; (c) o elemento 200?

17.26 Qual seria o nome sistemático e o símbolo atômico de: (a) o elemento 118; (b) o elemento 127; (c) o elemento 202?

Radiação nuclear

17.27 A atividade de uma determinada fonte radioativa é $3,3 \times 10^4$ Bq. Expresse esta atividade em curies.

17.28 A atividade de uma amostra que contém carbono-14 é 54,8 Bq. Expresse esta atividade em microcuries.

17.29 Determine o número de desintegrações por segundo de fontes radioativas com as seguintes atividades: (a) 2,5 μCi; (b) 142 Ci; (c) 7,2 mCi.

17.30 Um determinado contador Geiger responde por só 1 em cada 1.000 eventos radioativos de uma amostra. Calcule a atividade de cada fonte radioativa em curies, sabendo dos seguintes resultados: (a) 591 estalos em 100 s; (b) $2,7 \times 10^4$ estalos em 1,5 h; (c) 159 estalos em 1,0 min.

17.31 Uma amostra de 2,0 kg absorve uma energia de 1,5 J como resultado da exposição à radiação β. Calcule a dose em rads e a dose equivalente em rems e em sieverts.

17.32 Uma amostra de 1,5 g de tecido muscular absorve 2,6 J de energia como resultado da exposição à radiação α. Calcule a dose em rads e a dose equivalente em rems e em sieverts.

17.33 Alguém é exposto a uma fonte de radiação β na dose de 1,0 rad·d^{-1}. Sabendo que a náusea começa após uma dose equivalente a aproximadamente 100 rem, após que período esse sintoma da doença da radiação deve aparecer?

17.34 Alguém é exposto a uma fonte de radiação α na dose de 2,0 mrad·d^{-1}. Sabendo que a náusea começa após uma dose equivalente a aproximadamente 100 rem, após que período esse sintoma da doença da radiação deve aparecer?

Velocidade de decaimento nuclear

17.35 Determine a constante de decaimento de: (a) trítio, [illegible] 12 [illegible] nitrogênio-13 [illegible] min.

17.36 Determine a meia-vida de: (a) potássio-40, $k = 5,3 \times 10^{-10}$ a^{-1}; (b) cobalto-60, $k = 0,132$ a^{-1}; (c) nobélio-255, $k = 3,85 \times 10^{-3}$ s^{-1}.

17.37 A atividade de uma amostra de radioisótopo era 2.150 desintegrações por minuto. Após 6,0 h, a atividade caiu para 1.324 desintegrações por minuto. Qual é a meia-vida do radioisótopo?

17.38 Uma amostra de cobalto-60 puro tem atividade igual a 1 μCi. (a) Quantos átomos de cobalto-60 estão presentes na amostra? (b) Qual é a massa, em gramas, da amostra?

17.39 (a) Qual é a percentagem remanescente de uma amostra de carbono-14 após 3,00 ka? (b) Determine a percentagem remanescente de uma amostra de trítio após 12,0 a.

17.40 (a) Qual é a percentagem remanescente de uma amostra de estrôncio-90 após 8,5 a? (b) Determine a percentagem remanescente de uma amostra de iodo-131 após 6,0 d.

17.41 O potássio-40, que se presume existir desde a formação da Terra, é usado para a datação de minerais. Se existem três quintos do potássio-40 original em uma rocha, quantos anos tem a rocha?

17.42 Um pedaço de madeira, encontrado em uma escavação arqueológica, tem atividade de carbono-14 igual a 62% da atividade do carbono-14 recente. Quantos anos tem o pedaço de madeira?

17.43 Uma amostra de 250. mg de carbono de uma vestimenta encontrada na escavação de uma tumba antiga na Núbia, sofre $1,5 \times 10^3$ desintegrações em 10,0 horas. Se 1,00 g de uma amostra recente de carbono mostra 921 desintegrações por hora, quantos anos tem a vestimenta?

17.44 Uma amostra recente de 1,00 g de carbono mostra 921 desintegrações por hora. Se 1,00 g de uma amostra de carvão encontrada na escavação arqueológica de uma caverna de pedra calcária na Eslovênia mostra $5,5 \times 10^3$ desintegrações em 24,0 h, qual é a idade da amostra de carvão?

17.45 Use a lei do decaimento radioativo para determinar a atividade de: (a) 1,0 mg de uma amostra de rádio-226 ($t_{1/2}$ = 1,60 ka); (b) 2,0 mg de uma amostra de estrôncio-90 ($t_{1/2}$ = 28,1 a); (c) 0,43 mg de uma amostra de promécio-147 ($t_{1/2}$ = 2,6 a). A massa de cada nuclídeo como múltiplo da constante de massa atômica (m_u) é igual a seu número de massa, com dois algarismos significativos.

17.46 Use a lei do decaimento radioativo para determinar a atividade de: (a) 1,0 g de uma amostra de $^{238}UO_2$ ($t_{1/2} = 7,1 \times 10^8$ a); (b) 1,0 g de uma amostra de cobalto que contém 1,0% de ^{60}Co ($t_{1/2}$ = 5,26 a); (c) 5,0 mg de uma amostra de tálio-200 ($t_{1/2}$ = 26,1 h). A massa de cada nuclídeo como múltiplo da constante de massa atômica (m_u) é igual a seu número de massa, com dois algarismos significativos.

17.47 A desoxiglicose marcada com flúor-18 é comumente utilizada em varreduras de PET para a localização de tumores. O flúor-18 tem a meia-vida de 109 min. Quanto tempo leva para que o nível do flúor-18 no corpo caia a 10% do valor inicial?

17.48 Tecnécio-99m (m significa uma espécie "metaestável", ou moderadamente estável) é gerado em reatores nucleares e enviado a hospitais para uso na obtenção de imagens médicas. O radioisótopo tem meia-vida de 6,01 h. Se uma amostra de 165 mg de tecnécio-99m é transferida de um reator nuclear para um hospital que está 125 km afastado em um caminhão que viaja com velocidade média de 50,0 km·h^{-1}, que massa de tecnécio chega ao hospital?

17.49 1,40 g de uma amostra que contém cobalto radioativo foi mantida por 2,50 a, após o que descobriu-se que ela continha 0,266 g de ^{60}Co. A meia-vida do ^{60}Co é 5,27 a. Que percentagem em massa da amostra original era ^{60}Co?

17.50 Uma amostra radioativa contém $3,25 \times 10^{18}$ átomos de um nuclídeo que decai com a velocidade de $3,4 \times 10^{13}$ desintegrações a cada 15 minutos. (a) Que percentagem de nuclídeo terá decaído após 150 d? (b) Quantos átomos do nuclídeo permanecerão na amostra? (c) Qual é a meia-vida do nuclídeo?

17.51 Um isótopo radioativo, X, com meia-vida de 2[illegible] 4 d, decai a outro isótopo radioativo, Y, com meia-vida de 18,7 d. Este último decai a um isótopo estável, Z. Estabeleça e resolva as leis de velocidade das quantidades dos dois nuclídeos em função do tempo e lance seus resultados em um gráfico.

17.52 Suponha que o nuclídeo Y do Exercício 17.51 é necessário para a pesquisa médica e que 2,00 g do nuclídeo X foram fornecidos no tempo $t = 0$. Em que momento, Y será o mais abundante na amostra?

Usos dos radioisótopos

17.53 Um químico está estudando o mecanismo da seguinte reação da hidrólise de um éster orgânico, o acetato de metila $CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$. A questão é se o átomo de O presente no metanol produzido vem do acetato de metila inicial ou da água adicionada. Proponha um experimento que use isótopos e permita determinar a origem do átomo de oxigênio.

17.54 O volume de sangue de um paciente de câncer foi medido por injeção de 5,0 mL de uma solução de $Na_2SO_4(aq)$ marcada com ^{35}S ($t_{1/2}$ = 87,4 d). A atividade da amostra era 300 μCi. Após 30 min, 10,0 mL de sangue do paciente foram retirados e a atividade determinada da amostra foi 0,025 μCi. Qual era o volume de sangue do paciente?

17.55 O que você esperaria que acontecesse com a frequência vibracional da ligação C—H do metano se os átomos de hidrogênio, normalmente presentes como ^1H fossem substituídos por ^2H? Veja a Técnica Principal 1, Espectroscopia de Infravermelho.

17.56 A água normal, H_2O, é necessária para a vida, mas a água pesada, D_2O, é tóxica. Sugira uma razão para esta diferença. O pK_a do óxido de deutério é 14,955, em 25°C.

17.57 A meia-vida biológica de um radioisótopo é o tempo necessário para que o corpo excrete metade do radioisótopo. A *meia-vida efetiva* é o tempo necessário para que a quantidade de radioisótopo no corpo seja reduzida à metade da quantidade original, pelo decaimento e pela excreção. Enxofre-35 ($t_{1/2}$ = 87,4 d) é usado em pesquisa do câncer. A meia-vida do enxofre-35 no organismo é 90. d. Qual é a meia-vida efetiva do enxofre-35?

17.58 O bário-140 liberado no incêndio da planta nuclear de Chernobyl foi encontrado em alguns produtos agrícolas da região. A meia-vida biológica do bário-140 no corpo humano é 65 d. Qual é a meia-vida efetiva (veja o Exercício 17.57) do bário-140?

Energia nuclear

17.59 Calcule a energia em joules equivalente a: (a) 1,0 g de matéria; (b) 1 elétron; (c) 1,0 pg de matéria; (d) um próton.

17.60 Calcule a energia em joules equivalente a: (a) 1,0 kg de matéria; (b) 1,00 lb de matéria (1 lb = 454 g); (c) um nêutron; (d) um átomo de hidrogênio.

17.61 O Sol emite energia radiante na velocidade de $3,9 \times 10^{26}$ $J{\cdot}s^{-1}$. Qual é a velocidade de perda de massa do Sol (em quilogramas por segundo)?

17.62 (a) Na reação de fusão $6\,D \longrightarrow 2\,^4He + 2\,^1H + 2n$, 3×10^8 kJ de energia são liberados por uma certa massa de deutério. Qual é a perda de massa na reação (em gramas)? (b) Qual foi a massa de deutério convertida? A massa molar do deutério é 2,014 $g{\cdot}mol^{-1}$.

17.63 Calcule a energia de ligação por núcleon em ($J{\cdot}núcleon^{-1}$) para: (a) ^{62}Ni, $61{,}928346m_u$; (b) ^{239}Pu, $239{,}0522m_u$; (c) ^2H, $2{,}0141m_u$; (d) ^3H, $3{,}01605m_u$; (e) Qual é o nuclídeo mais estável?

17.64 Calcule a energia de ligação por núcleon ($J{\cdot}núcleon^{-1}$) para: (a) ^{98}Mo, $97{,}9055m_u$; (b) ^{151}Eu, $150{,}9196m_u$; (c) ^{56}Fe, $55{,}9349m_u$; (d) ^{232}Th, $232{,}0382m_u$; (e) Qual é o nuclídeo mais estável?

17.65 Calcule a energia liberada por grama de matéria inicial na reação de fusão representada por cada uma das seguintes equações.

(a) $D + D \longrightarrow {}^3He + n$ (D, $2{,}0141m_u$; ^3He, $3{,}0160m_u$)

(b) $^3He + D \longrightarrow {}^4He + {}^1H$ (^1H, $1{,}0078m_u$; ^4He, $4{,}0026m_u$)

(c) $^7Li + {}^1H \longrightarrow 2\,^4He$ (^7Li, $7{,}0160m_u$)

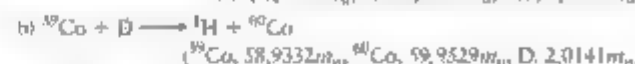
(d) $D + T \longrightarrow {}^4He + n$ (T, $3{,}0160m_u$)

17.66 Calcule a energia liberada por grama de matéria inicial na reação nuclear representada por cada uma das seguintes equações.

(a) $^7Li + {}^1H \longrightarrow n + {}^7Be$
(^1H, $1{,}0078m_u$; ^7Li, $7{,}0160m_u$; ^7Be, $7{,}0169m_u$)

(b) $^{59}Co + D \longrightarrow {}^1H + {}^{60}Co$
(^{59}Co, $58{,}9332m_u$; ^{60}Co, $59{,}9529m_u$; D, $2{,}0141m_u$)

(c) $^{40}K + \beta \longrightarrow {}^{40}Ar$ (^{40}K, $39{,}9640m_u$; ^{40}Ar, $39{,}9624m_u$; β, $0{,}0005m_u$)

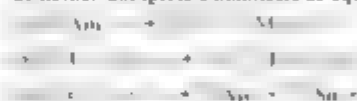
(d) $^{10}B + n \longrightarrow {}^4He + {}^7Li$ (^{10}B, $10{,}0129m_u$; ^4He, $4{,}0026m_u$)

17.67 O sódio-24 ($23{,}99096m_u$) decai a magnésio-24 ($23{,}98504m_u$). (a) Escreva uma equação nuclear para o decaimento. (b) Determine a variação de energia que acompanha o decaimento. (c) Calcule a variação de energia de ligação por núcleon.

17.68 Qual é a energia emitida em cada decaimento α de plutônio-234? (^{234}Pu, $234{,}0433m_u$; ^{230}U, $230{,}0339m_u$). (b) A meia-vida do plutônio-234 é 8,8 h. Qual é o calor liberado no decaimento α de 1,00 μg de uma amostra de plutônio-234 em um período de 24 h?

17.69 Cada uma das seguintes equações representa uma reação de fissão. Complete e balanceie as equações.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

17.70 Complete cada uma das seguintes equações nucleares de reações de fissão:

(a) $^{239}_{94}Pu + {}^1_0n \longrightarrow {}^{98}_{42}Mo +$ [illegible]

(b) [illegible] $+ {}^1_0n \longrightarrow {}^{100}_{43}Tc + ? + 4\,^1_0n$

(c) $^{239}_{94}Pu + {}^1_0n \longrightarrow ? + {}^{139}_{49}In + 3\,^1_0n$

Exercícios integrados

17.71 Diga se as seguintes declarações são verdadeiras ou falsas. Se falsas, explique por quê. (a) A dose equivalente é inferior à dose real de radiação porque ela leva em conta os diferentes efeitos dos diversos tipos de radiação. (b) A exposição a 1×10^4 Bq de radiação seria muito mais perigosa do que a exposição a 10 Ci de radiação. (c) O decaimento radioativo segue uma cinética de primeira ordem. (d) Núcleos físseis podem sofrer fissão quando atingidos por nêutrons lentos, mas nêutrons rápidos são necessários para a fissão de núcleos fissionáveis.

17.72 Diga se as seguintes declarações são verdadeiras ou falsas. Se falsas, explique por quê. (a) Uma massa subcrítica de material fissionável é instável e pode explodir. (b) Para que ocorra fusão, as partículas que colidem devem ter energia cinética elevada. (c) Produtos de fissão muito reativos são considerados seguros após duas meias-vidas. (d) Quanto maior a energia de ligação por núcleon mais estável é o núcleo.

17.73 (a) Quantos núcleos de radônio-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) decaem por minuto para produzir uma atividade de 4 pCi? (b) Um banheiro no porão de uma casa mede 2,0 m × 3,0 m × 2,5 m.

Se a atividade do radônio-222 no local é de 4,0 $pCi \cdot L^{-1}$, quantos núcleos decaem durante um banho de 5,0 minutos?

17.74 O trício sofre decaimento β e a partícula β emitida tem energia de 0,0186 MeV (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J). Se uma amostra de 1,0 g de tecido absorve 10% dos produtos de decaimento de 1,0 mg de trício, que dose equivalente o tecido absorve?

17.75 Descobriu-se que $2{,}0 \times 10^{-5}$ mols de átomos de radônio-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) entraram em um porão fechado cujo volume era 2×10^{3} m^3. (a) Qual é a atividade inicial do radônio em picocuries por litro ($pCi \cdot L^{-1}$)? (b) Quantos átomos de ^{222}Rn permanecerão após um dia (24 horas)? (c) Quanto tempo levará para o radônio se decompor a um nível inferior ao recomendado pela Agência de Proteção Ambiental, que é de 4 $pCi \cdot L^{-1}$.

17.76 Explique por que os tonéis de resíduos radioativos são mais suscetíveis à corrosão do que os tonéis dos resíduos não radioativos que têm a mesma reatividade química.

17.77 O urânio-238 decai por uma série de emissões α e β até o chumbo-206, com meia-vida total para o processo de 4,5 Ga. Qual é a idade de um minério que contém urânio na razão $^{238}U/^{206}Pb$ de (a) 1,00, (b) 1,25?

17.78 Foi descoberto um planeta em que a vida baseia-se no silício, e não no carbono. Entretanto, um impacto de meteoro destruiu a maior parte da vida no planeta. Para determinar quando ocorreu o impacto, a atividade do silício-32, que tem meia-vida de $1{,}6 \times 10^{2}$ a, foi medida em amostras retiradas de fósseis de formas de vida mortas na tragédia e em formas de vida atuais. A atividade de amostras dos fósseis foi 0,015% da atividade das formas de vida atuais. Quando o meteoro atingiu o planeta?

17.79 O sódio-24 é usado no monitoramento da circulação sanguínea. (a) Se uma amostra de 2,0 mg de sódio-24 tem atividade de 17,3 Ci, qual é sua constante de decaimento e sua meia-vida? (b) Que massa da amostra de sódio-24 permanece após 2,0 d? A massa de um átomo de sódio-24 é $24m_u$.

17.80 Uma amostra radioativa contém ^{32}P (meia-vida, 14,28 d), ^{35}S (meia-vida, 87,2 d) e ^{59}Fe (meia-vida, 44,6 d). Após 90 dias, uma amostra cuja massa original era 8,00 g contém 0,0254 g de ^{32}P, 1,466 g de ^{35}S, e 0,744 de ^{59}Fe. Qual era a composição percentual (em massa) da amostra original?

17.81 Os radiofármacos cumprem uma de duas funções: (1) Eles podem ser usados para *detectar* ou *obter uma imagem* de problemas biológicos, como tumores, por exemplo, e (2) podem ser usados para tratar doenças. Que tipo de radiação (α, β ou γ) seria mais apropriado para (a) detecção e (b) terapia? Justifique suas seleções. (c) Use fontes apropriadas da literatura para encontrar pelo menos dois radionuclídeos que já foram usados na obtenção de imagens de tecidos do organismo. (d) Quais são as meias-vidas desses radionuclídeos? Veja o Quadro 17.1

17.82 Íons radioativos de metais com meias-vidas muito curtas estão sendo intensamente estudados como fármacos. A estratégia é formar um complexo entre um ligante bem escolhido e o íon de metal que se agregue seletivamente a um tecido particular do organismo. Que propriedades do ligante são importantes para o desenho de radiofármacos como agentes terapêuticos? Veja o Quadro 17.1

17.83 O tecnécio-99m é produzido por uma sequência de reações em que o molibdênio-98 é bombardeado com nêutrons para formar o molibdênio-99, que, por sua vez, sofre decaimento β ao tecnécio-99m. (a) Escreva as equações nucleares balanceadas da sequência. (b) Compare a razão nêutron a próton do produto-filho final com a do tecnécio-99m. Qual delas está mais próxima da banda de estabilidade?

17.84 O actínio-225 decai pela emissão sucessiva de três partículas α. (a) Escreva as equações nucleares dos três processos. (b) Compare a razão nêutron a próton do produto-filho final com a do actínio-225. Qual delas está mais próxima da banda de estabilidade?

17.85 Alguns aeroportos instalaram detectores de radiação para reconhecer materiais radioativos que podem ser usados para fazer uma bomba. O menino do vizinho, de 12 anos, pede para você explicar como um objeto tão grande como uma bomba nuclear pode ser transportado em um avião. Explique, com palavras que um menino de 12 anos possa entender, que materiais teriam de ser transportados, qual é a massa mínima de material radioativo necessária (a massa crítica) e que volume aquela massa representaria.

17.86 Querem instalar uma usina nuclear em seu município e você recebeu a incumbência de preparar uma recomendação de como processar e guardar os produtos altamente radioativos da fissão. Em sua recomendação, discuta os benefícios e problemas de pelo menos três maneiras de guardar o lixo radioativo.

17.87 Que volume de hélio, em 1 atm e 298 K, será obtido se 2,5 g de ^{222}Rn for armazenado por quinze dias em um tonel capaz de se expandir para manter a pressão constante? (^{222}Rn decai a ^{218}Po com meia-vida de 3,824 d.)

17.88 Por que o ponto de ebulição da água pesada é maior do que o da água comum? (a) Proponha um modelo que permita estimar a diferença de ponto de ebulição ou que, conhecida a diferença, permita estimar os parâmetros desconhecidos do modelo. (b) Use seu modelo para estimar o ponto de ebulição da "água ultrapesada", T_2O.

17.89 Um pósitron tem a mesma massa do elétron, mas carga de sinal contrário. Quando um pósitron emitido em uma varredura PET encontra um elétron, ocorre o aniquilamento no corpo, com produção de energia eletromagnética, e a matéria desaparece. Que energia (em joules) é produzida no encontro? Veja o Quadro 17.1.

17.90 Os núcleos que emitem pósitrons estão acima ou abaixo da banda de estabilidade? Quais dos seguintes isótopos seriam apropriados para varreduras PET? Explique seu raciocínio e escreva a equação do decaimento: (a) ^{15}O; (b) ^{13}N; (c) ^{11}C; (d) ^{18}F; (e) ^{14}O. Veja o Quadro 17.1

17.91 A radioatividade de uma amostra de $Na_2{}^{14}CO_3$ foi medida registrando-se o tempo necessário para que a contagem de radiação atingisse 8000. Cinco tempos foram registrados: 21,25; 23,46; 20,97; 22,54 e 23,01 min. A radiação de fundo foi medida notando-se o tempo necessário para atingir 500. Três tempos foram registrados: 5,26; 5,12 e 4,95 min. Qual é o nível médio de radioatividade da amostra de $Na_2{}^{14}CO_3$, corrigido para a radiação de fundo em (a) desintegrações por minuto; (b) microcuries?

17.92 (a) Use um programa padrão de gráficos para lançar em gráfico a fração de ^{14}C remanescente em uma amostra arqueológica de $4{,}00 \times 10^{4}$ anos de idade. Para facilitar, use intervalos de 1.000 a. (b) Faça o gráfico do logaritmo natural da fração do ^{14}C remanescente em função do tempo. (c) Após que período de tempo menos de 1% do ^{14}C original permanecerá na amostra?

Ligações com a Química

17.93 Uma pessoa com anemia perniciosa não tem o "fator intrínseco", um composto necessário para a absorção da vitamina B_{12} e seu armazenamento no fígado. A diagnose é confirmada pelo teste de Schilling. No teste, o paciente recebe uma pequena dose de vitamina B_{12} marcada com ^{57}Co ou ^{58}Co, seguida por uma dose maciça de vitamina B_{12} não marcada, que libera a vitamina B_{12} armazenada. Se o paciente tem o fator intrínseco, uma amostra de urina tomada 24 horas após a aplicação do teste conterá 12 a 13% da vitamina B_{12} marcada. Se o fator intrínseco estiver ausente, menos de 6% será excretado. O paciente recebe, então, o fator intrínseco e o teste é repetido para comparação. Em um caso de administração do teste de Schilling, o paciente recebeu uma cápsula contendo 0,5 μCi de $^{58}CoB_{12}$, seguida de 1,0 mg de B_{12} não marcada. 1.200 mL de urina foram coletados nas 24 horas seguintes. Uma amostra de 3,0 mL de urina deu 83 cpm (contagens por minuto) e 3,0 mL de uma amostra padrão contendo 0,4 nCi por mL deu 910 cpm. O teste foi repetido uma semana depois com a administração de 30 mg do fator intrínseco. 3,0 mL da urina do segundo teste deram 120 cpm. A meia-vida do ^{58}Co é 72 dias.

(a) Calcule a percentagem de ^{58}Co excretada com e sem o fator intrínseco. Suponha que o primeiro teste não contaminou o segundo teste.

(b) Qual seria a atividade do $^{58}CoB_{12}$ se fosse guardado por 7 dias?

(c) Se a meia-vida biológica do B_{12} é 180 dias, qual é a meia-vida efetiva do $^{58}CoB_{12}$ no corpo? Veja o Exercício 17.57

(d) Use a meia-vida efetiva do $^{58}CoB_{12}$ para determinar que fração das contagens do segundo teste seria devido à dose dada no primeiro teste.

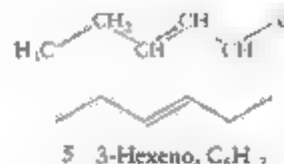
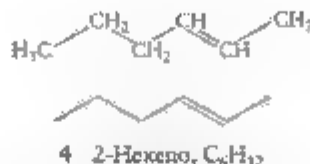
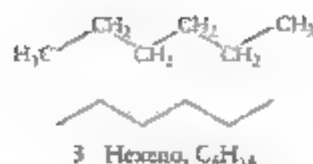
(e) O radioisótopo ^{58}Co decai a outro radioisótopo, o ^{58}Fe. A massa total de ferro no paciente era 2,5 g. Se todo o ^{58}Fe produzido no primeiro teste fosse incorporado à hemoglobina, que percentagem do total de ferro seria ^{58}Fe no dia seguinte ao primeiro teste? Ignore o decaimento do ^{58}Fe.

18.1 Tipos de hidrocarbonetos alifáticos

Um **hidrocarboneto saturado** é um hidrocarboneto alifático sem ligações carbono-carbono múltiplas. Um **hidrocarboneto insaturado** tem uma ou mais ligações carbono-carbono duplas ou triplas. É possível adicionar outros hidrogênios aos compostos que têm ligações múltiplas, porém os compostos que só têm ligações simples estão "saturados" com hidrogênio. O composto (3) é saturado. Os compostos (4) e (5) são insaturados.

3 Hexano, C_6H_{14}

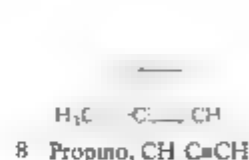
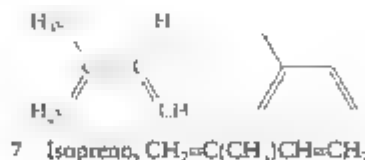
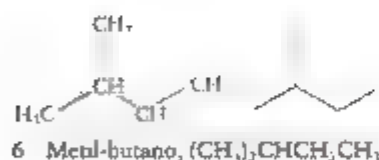
4 2-Hexeno, C_6H_{12}

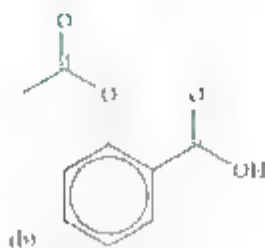
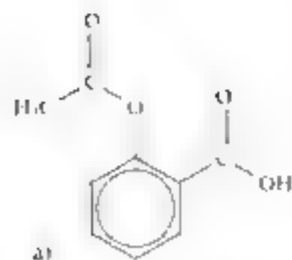
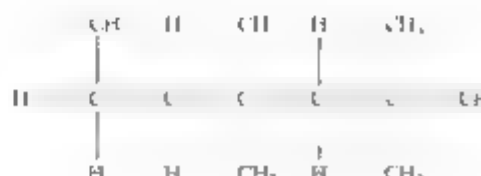
5 3-Hexeno, C_6H_{12}

Como muitas moléculas orgânicas são muito complicadas, é preciso uma maneira simples de representar suas estruturas. Em geral, é suficiente dar a **fórmula estrutural condensada**, que mostra como os átomos estão agrupados. Por exemplo, escrevemos $CH_3CH_2CH_2CH_3$ para o butano e $CH_3CH(CH_3)CH_3$ para o metil-propano. Os parênteses do grupo CH_3 indicam que ele está ligado ao átomo de carbono que está à esquerda (ou, se a fórmula começa com um grupo entre parênteses, à direita). Quando vários grupos de átomos se repetem, eles podem ser agrupados. Assim, podemos descrever o butano como $CH_3(CH_2)_2CH_3$ e o metil-propano como $(CH_3)_3CH$.

Uma estrutura de linhas (descrita na Seção C) representa uma cadeia de átomos de carbono em zigue-zague. O extremo de cada linha curta no zigue-zague representa um átomo de carbono. Como o carbono quase sempre tem valência 4 nos compostos orgânicos, não é necessário mostrar as ligações C—H. Podemos completar mentalmente a fórmula com o número correto de átomos de hidrogênio, como vemos no metil-butano (6), no isopreno (7) e no propino (8). Como explicamos na Seção 2.7, um anel de benzeno é representado por um círculo dentro de um hexágono, e temos de lembrar que um átomo de hidrogênio liga-se a cada átomo de carbono.

6 Metil-butano, $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$

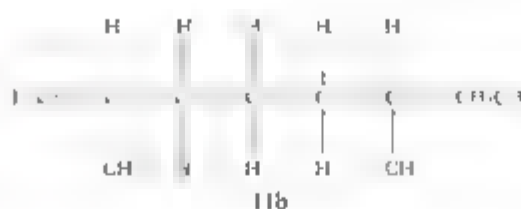
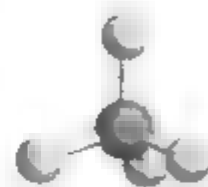
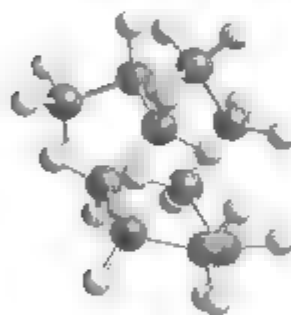
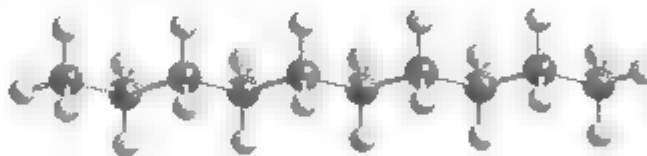
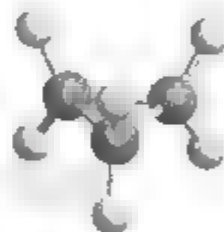
7 Isopreno, $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$

8 Propino, $CH_3C{\equiv}CH$

Teste 18.1A Desenhe (a) a estrutura em linhas da aspirina (9a) e (b) a fórmula estrutural de $CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$.

[*Resposta*: (a) (9b); (b) (10)]

9 Ácido acetil-salicílico (aspirina)

10

Teste 18.1B Escreva (a) a fórmula estrutural da carvona (11a) e (b) a fórmula estrutural condensada de (11b).

11a Carvona

11b

Os hidrocarbonetos saturados são chamados de **alcanos**. Como vimos na Seção 3.5, as ligações dos carbonos dos alcanos são ligações simples em um arranjo tetraédrico, com hibridação sp^3. O alcano mais simples é o metano, CH_4 (12). As fórmulas dos demais alcanos são formalmente derivadas de CH_4 pela inserção de grupos CH_2 entre pares de átomos. Embora escrevamos habitualmente as fórmulas dos alcanos como estruturas lineares com ângulos de 90°, eles são, na verdade, estruturas tridimensionais com as ligações em arranjos tetraédricos em cada átomo de carbono. Além disso, como as ligações C—C são ligações simples, as diferentes partes de uma molécula de alcano podem girar umas em relação às outras. Nos líquidos e gases, as cadeias de alcanos estão em movimento constante que, com frequência, se enrolam como uma bola (13) e, às vezes, se esticam em zigue-zague (14).

12 Metano, CH_4

13 Decano, $C_{10}H_{22}$

14 Decano, $C_{10}H_{22}$

15 Ciclo-propano, C_3H_6

Para nomear um alcano em que os átomos de carbono formam só uma cadeia, adicionamos o prefixo que representa o número de átomos de carbono ao sufixo *-ano* (Tabela 18.1). Por exemplo, $CH_3{-}CH_3$ (na forma simplificada, CH_3CH_3) é o etano e $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ (isto é, $CH_3CH_2CH_3$) é o propano. O ciclo-propano, C_3H_6 (15) e o ciclo-hexano, C_6H_{12} (16) são **ciclo-alcanos**, ou seja, alcanos que contêm anéis de átomos de carbono.

Na fórmula C_4H_{10}, encontramos outra razão para a variedade de compostos que o carbono pode formar: os mesmos átomos podem ligar-se em arranjos diferentes. Quatro átomos de carbono podem se ligar em cadeia e formar o butano (17) ou adotar uma forma em Y para formar o metil-propano (18). Como vimos na Seção 16.7, compostos diferentes com a mesma fórmula molecular são chamados de **isômeros**. Assim, o butano e o metil-propano são isômeros que têm a mesma fórmula molecular, C_4H_{10}.

16 Ciclo-hexano, C_6H_{12}

O termo *isômero* vem da expressão grega "partes iguais", sugerindo que os isômeros são construídos pelos mesmos conjuntos de partes.

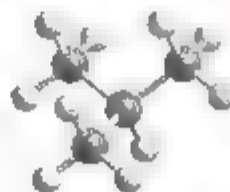
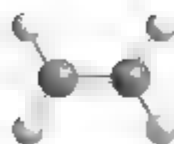
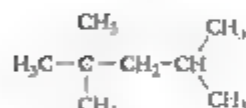
17 Butano, C_4H_{10}

18 Metil-propano, C_4H_{10}

TABELA 18.1 Nomenclatura dos alcanos

Número de átomos de carbono	Fórmula	Nome do alcano	Nome do grupo alquila	Fórmula
1	CH_4	metano	metila	CH_3-
2	CH_3CH_3	etano	etila	CH_3CH_2-
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propila	$CH_3CH_2CH_2-$
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butila	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentila	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	hexano	hexila	$CH_3(CH_2)_4CH_2-$
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	heptano	heptila	$CH_3(CH_2)_5CH_2-$
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	octano	octila	$CH_3(CH_2)_6CH_2-$
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonila	$CH_3(CH_2)_7CH_2-$
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decila	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecila	$CH_3(CH_2)_9CH_2-$
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecila	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-$

19 Eteno, C_2H_4

20 Etino, C_2H_2

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH(CH_3)_2$$

21

O hidrocarboneto insaturado mais simples é o eteno, C_2H_4 ou $H_2C{=}CH_2$, comumente chamado de etileno (19). Ele é o **alqueno** mais simples de uma série de compostos com fórmulas derivadas de $H_2C{=}CH_2$ pela inserção de grupos CH_2. O próximo membro da família é o propeno, $H-CH_2-CH{=}CH_2$ (ou, simplesmente, $CH_3CH{=}CH_2$). O nome de um alqueno deriva-se do nome do alcano correspondente, com a terminação *-eno*. A localização da ligação dupla é dada pelo número dos átomos de carbono da cadeia e é indicada pelo menor dos dois números atribuídos à ligação dupla. Assim, $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ é o 1-buteno e $CH_3CH{=}CHCH_3$ é o 2-buteno (veja a Caixa de Ferramentas 18.1). O termo alqueno também inclui hidrocarbonetos com mais de uma ligação dupla, como em $CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$, o 1,3-butadieno.

Os **alquinos** são hidrocarbonetos que têm pelo menos uma ligação tripla. O mais simples deles é o etino, ($HC{\equiv}CH$), que é comumente chamado de acetileno (20). Os alquinos são nomeados como os alquenos, porém o sufixo passa a ser *-ino*.

CAIXA DE FERRAMENTAS 18.1 Como nomear os hidrocarbonetos alifáticos

BASE CONCEITUAL

Como os tipos de ligação carbono-carbono da molécula tendem a dominar suas propriedades, um hidrocarboneto alifático é primeiramente classificado como um alcano, alqueno ou alquino. Depois, a cadeia mais longa de átomos de carbono é usada para determinar o nome do hidrocarboneto principal. Outros hidrocarbonetos ligados à cadeia mais longa são nomeados como cadeias laterais.

PROCEDIMENTO

As regras seguintes de nomenclatura de hidrocarbonetos foram adotadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Alcanos

Os nomes de alguns alcanos de cadeia reta estão na Tabela 18.1. Todos os nomes terminam em *-ano*. O nome de uma cadeia lateral substituinte é formado pela mudança da terminação *-ano* por *-ila* (como nas duas últimas colunas da Tabela 18.1). Quando usada como prefixo, a terminação *-ila* passa a *-il*.

Exemplo. CH_3CH_2- é o grupo etila (etil, quando prefixo).

Os nomes dos hidrocarbonetos de cadeia ramificada e derivados de hidrocarbonetos são baseados no nome da cadeia contínua *mais longa* da molécula (que pode não ser mostrada como uma linha horizontal).

Exemplo: $CH_3-CH-CH_3$
CH_2-CH_3 é o 2-metil-butano.

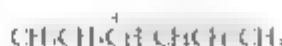
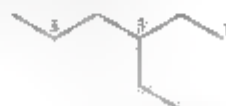
Um hidrocarboneto cíclico (anel) é designado pelo prefixo *ciclo-*.

Exemplo: CH_2
H_2C-CH_2 é o ciclo-propano.

Para indicar a posição de uma ramificação ou substituinte, os átomos de carbono da cadeia mais longa são numerados consecutivamente de uma extremidade à outra, começando na extremidade que dará o(s) menor(es) número(s) ao(s) substituinte(s).

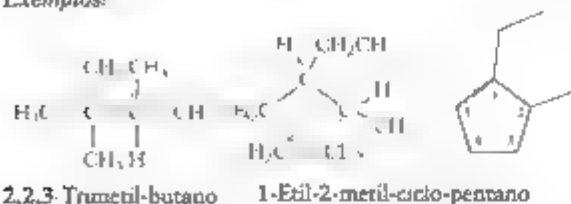
$CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_3$
CH_2CH_3

3-Etil-hexano

$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$

2,2-Dimetil-butano

Os prefixos numéricos di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, etc., indicam *quantos* substituintes de cada tipo existem na molécula. Números separados por hífens especificam a que átomo de carbono os grupos estão ligados.

Exemplos:

2,2,3-Trimetil-butano   1-Etil-2-metil-ciclo-pentano

Os substituintes são listados na ordem alfabética (sem levar em conta os prefixos numéricos). Os nomes dos substituintes que não são grupos alquila serão discutidos em mais detalhes no Capítulo 19 (veja Caixa de Ferramentas 19.1).

O Exemplo 18.1 mostra como dar nomes aos alcanos.

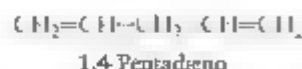
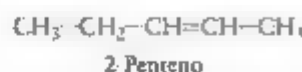
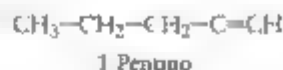
Alquenos e alquinos

As ligações duplas dos hidrocarbonetos são indicadas pela mudança do sufixo *-ano* para *-eno* e as ligações triplas, pela mudança para *-ino*. A posição da ligação múltipla é dada pelo número do primeiro (menor número) átomo de carbono envolvido na ligação múltipla. Se mais de uma ligação múltipla de mesmo tipo está presente, o seu número é indicado por um prefixo grego. Seguem-se, então, as regras usadas para nomear os alcanos.

Exemplos:

$CH_3-CH_2-CH_2-C{\equiv}CH$
1-Pentino

$CH_3-CH_2-CH{=}CH-CH_3$
2-Penteno

$CH_2{=}CH-CH_2-CH{=}CH_2$
1,4-Pentadieno

Ao numerar átomos da cadeia, os números menores são dados preferencialmente (a) aos grupos funcionais nomeados por sufixos (veja Caixa de Ferramentas 19.1), (b) às ligações duplas, (c) às ligações triplas e (d) aos grupos nomeados por prefixos.

O Exemplo 18.2 mostra como dar nomes aos alquenos.

EXEMPLO 18.1

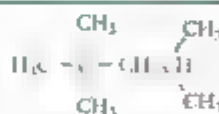
Nomear os alcanos e os ciclo-alcanos

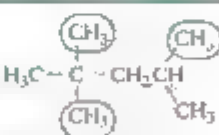
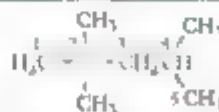
(a) Nomeie o composto (21) e (b) escreva a fórmula estrutural do 2-etil-1,1-dimetil-ciclo-hexano.

PLANEJE Use os procedimentos da Caixa de Ferramentas 18.1.

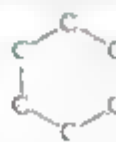
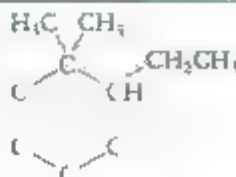
RESOLVA

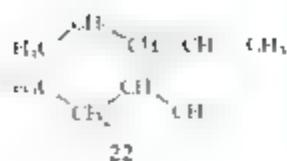
(a) Conte os átomos de carbono na cadeia mais longa.

A cadeia mais longa de átomos de carbono (em vermelho) de (21) tem cinco átomos de carbono; a molécula é um pentano substituído.

Identifique e conte os substituintes.

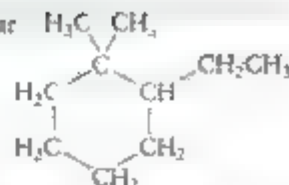
Existem três grupos metila (CH_3-) ligados à cadeia mais longa. A molécula é, portanto, um trimetil-pentano.

Numere os átomos de carbono do esqueleto de modo a dar os menores números de localização aos substituintes.

2,2,4-trimetil-pentano.

(b) Desenhe inicialmente a cadeia mais longa de átomos de carbono.

A última parte do nome, "ciclo-hexano", indica que a molécula tem um anel de seis átomos de carbono:

Numere os átomos de carbono e adicione os substituintes de acordo com os números dados no nome.

Adicione 2 grupos metila a um dos átomos de carbono, que ganha o número 1. Adicione, depois, um grupo etila ao carbono 2.

Continua →

EXEMPLO 18.1 Continuação

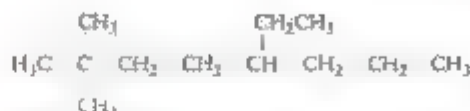
Adicione os átomos de hidrogênio necessários para completar a valência quatro dos átomos de carbono:

H_3C CH_3
C CH_2CH_3
H_2C CH
H_2C CH_2
CH_2

Teste 18.2A (a) Nomeie o composto (22) e (b) escreva a fórmula estrutural do 5-etil-2,2-dimetil-octano.

[*Resposta:* 4-etil-3-metil-octano; (23)]

$$H_3C-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$$

23

22

Teste 18.2B Nomeie o composto $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_2CH_3)_2$ e escreva a fórmula estrutural do 3,3,5-trimetil-heptano.

EXEMPLO 18.2

Nomear alquenos

(a) Nomeie o alqueno $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ e (b) escreva a fórmula estrutural condensada do 5-metil-1,3-hexadieno.

PLANEJE Use os procedimentos da Caixa de Ferramentas 18.1

RESOLVA (a) Segundo a Caixa de Ferramentas 18.1, $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ é o 1-buteno (não o 3-buteno). (b) O 5-metil-1,3-hexadieno tem duas ligações duplas no primeiro e no terceiro átomos de carbono e um grupo metila no quinto átomo de carbono: $CH_2{=}CHCH{=}CHCH(CH_3)CH_3$.

Teste 18.3A (a) Nomeie o alqueno $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$ e (b) escreva a fórmula estrutural condensada do 2-metil-propeno.

[*Resposta:* (a) 3-metil-1-buteno; (b) $CH_2{=}C(CH_3)_2$]

Teste 18.3B (a) Nomeie o alqueno $(CH_3CH_2)_2CHCH{=}CHCH_3$ e (b) escreva a fórmula estrutural do ciclo-propeno.

Os hidrocarbonetos saturados só têm ligações simples. Os hidrocarbonetos insaturados têm pelo menos uma ligação múltipla. Os alcanos são hidrocarbonetos saturados. Os alquenos e alquinos são hidrocarbonetos insaturados: os primeiros têm ligações duplas carbono-carbono e os últimos têm ligações triplas carbono-carbono.

Mesmos átomos, vizinhos diferentes.

Isômeros estruturais

Mesmos átomos, mesmos vizinhos. Diferentes arranjos no espaço.

Isômeros geométricos

Mesmos átomos, mesmos vizinhos, imagens no espelho não superponíveis

Isômeros ópticos

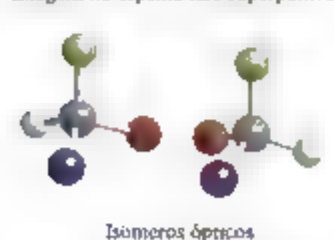



FIGURA 18.1 Resumo dos vários tipos de isomeria encontrados em compostos orgânicos

18.2 Isômeros

A Figura 18.1 resume os tipos de isomeria encontrados nos compostos orgânicos. As moléculas dos **isômeros estruturais** são feitas dos mesmos átomos, porém o arranjo é diferente, isto é, as moléculas têm **conectividade** diferente. Em outras palavras, podemos inserir um grupo $-CH_2-$ na molécula C_3H_8 de dois modos diferentes, para dar dois compostos diferentes de fórmula C_4H_{10}.

Embora o grupo $-CH_2-$ possa ser inserido em outros lugares, as moléculas resultantes podem sempre ser transformadas, por rotação, em um desses dois isômeros. Os dois compostos são gases, mas o butano (**24**) condensa em $-1°C$, e o metil-propano (**25**), em $-12°C$. Duas moléculas que diferem apenas pela rotação de uma ou mais ligações não são isômeros, mas **conformações** diferentes da mesma molécula. O Exemplo 18.3 mostra como reconhecer quando as moléculas são isômeros diferentes ou conformções diferentes da mesma molécula.

H_3C CH_2 CH_3 CH_2

24 Butano, C_4H_{10}

CH_3 H_3C CH CH_3

25 Metil-propano, C_4H_{10}

EXEMPLO 18.3

Escrever as fórmulas de isômeros estruturais

Desenhe as fórmulas estruturais bidimensionais de todos os isômeros dos alcanos de fórmula C_5H_{12}.

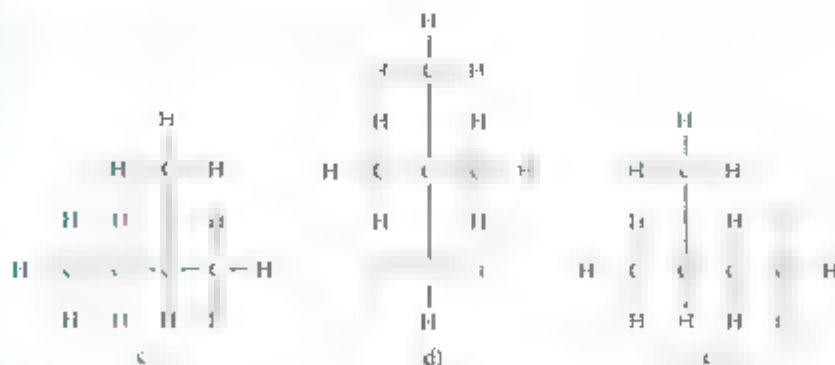
PLANEJE Os isômeros não podem ser transformados um no outro pela rotação da fórmula, inteira ou parcialmente. Uma maneira de escrever os isômeros é inserir grupos $-CH_2-$ em partes diferentes das duas moléculas C_4H_{10} já descritas (24 e 25) e descartar as fórmulas que se repetem. É sempre mais fácil distinguir os isômeros com o uso de modelos moleculares que permitem a rotação das ligações simples.

RESOLVA

A partir do butano, podemos formar

(a) (b)

A partir do metil-propano, podemos formar

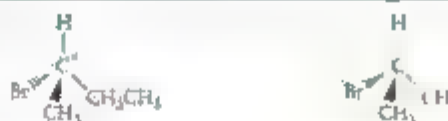
(c) (d) (e)

As moléculas (b) e (c) são idênticas. Os átomos da molécula (e) estão ligados no mesmo arranjo que (b) e (c), ainda que o desenho pareça diferente no papel; logo, (b), (c) e (e) são iguais. Existem, portanto, somente três isômeros com a fórmula C_5H_{12}: (a), (b) e (d).

Teste 18.4A Escreva a fórmula estrutural condensada dos cinco isômeros dos alcanos de fórmula molecular C_6H_{14}.

[*Resposta:* $CH_3(CH_2)_4CH_3$, $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_3$, $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$]

Teste 18.4B Átomos de halogênio podem substituir os átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos. Escreva a fórmula estrutural condensada dos quatro isômeros de fórmula molecular C_4H_9Br.

RESOLVA

Desenhe os compostos. Marque com um (*), como quirais, os átomos de carbono que estão ligados a quatro grupos diferentes.

(a) O átomo de carbono marcado com * está ligado a quatro grupos diferentes; logo, é quiral e não se superpõe a sua imagem no espelho. A molécula é quiral.
(b) Não há átomos quirais. A molécula é superponível a sua imagem no espelho. A molécula é aquiral.

Uma nota em boa prática: Ligações em forma de cunha plenas ou tracejadas são usadas comumente em estruturas orgânicas para dar a impressão de três dimensões. A cunha tracejada entra na página e a cunha plena sai da página. As linhas finas permanecem no plano do papel.

Teste 18.6A A molécula de um cloro-fluoro-carboneto contém átomos de cloro e flúor. Qual dos seguintes cloro-fluoro-carbonetos é quiral: (a) CH_3CF_2Cl, (b) CH_3CHFCl, (c) CH_2FCl?

[*Resposta:* (b)]

Teste 18.6B Em um álcool, um grupo —OH liga-se a um átomo de carbono. Quais dos seguintes álcoois são quirais: (a) CH_3CH_2OH, (b) $CH_3CH(OH)CH_3$, (c) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$?

Os isômeros estruturais têm a mesma fórmula molecular, mas seus átomos estão ligados a vizinhos diferentes. Os isômeros geométricos têm a mesma fórmula molecular e estrutural, mas arranjos diferentes no espaço. Moléculas com quatro grupos diferentes ligados a um átomo de carbono são quirais. Elas são isômeros ópticos.

18.3 Propriedades dos alcanos

As eletronegatividades do carbono e do hidrogênio (2,6 e 2,2, respectivamente) são tão próximas, e a rotação das ligações é tão livre, que as moléculas de hidrocarbonetos podem ser consideradas como não polares. As interações dominantes entre as moléculas de alcanos são, portanto, forças de London (Seção 5.4). Como a energia dessas interações aumenta com o número de elétrons da molécula, pode-se esperar que os alcanos do petróleo, sua maior fonte, fiquem menos voláteis com o aumento da massa molar e, portanto, que eles possam ser separados por destilação fracionada como descrito na Seção 9.19 (Fig. 18.4). Os membros mais leves da série, do metano ao butano, são gases na temperatura normal. O pentano é um líquido volátil, e os hidrocarbonetos do hexano até o undecano ($C_{11}H_{24}$) são líquidos moderadamente voláteis, que estão presentes na gasolina, como veremos em mais detalhes na Seção 18.9. Todos os alcanos são insolúveis em água. Como suas densidades são menores do que a da água, eles flutuam em sua superfície. Mesmo uma quantidade pequena de óleo no mar forma uma camada orgânica na superfície do oceano que se espalha por uma área muito grande.

Ponto para pensar: Como você poderia estimar a área que ocuparia 1 L de gasolina que se espalhou sobre a água?

FIGURA 18.4 Pontos de fusão e de ebulição dos alcanos lineares de CH_4 a $C_{16}H_{34}$.

Os alcanos com cadeias longas e não ramificadas tendem a ter pontos de fusão, pontos de ebulição e entalpias de vaporização superiores aos de seus isômeros ramificados. A diferença está no fato de que os átomos de moléculas ramificadas vizinhas não podem se aproximar tanto como os átomos de moléculas não ramificadas vizinhas (Fig. 18.5). O resultado é que as moléculas que têm cadeias ramificadas estão sujeitas a forças intermoleculares mais fracas do que os isômeros com cadeias não ramificadas.

FIGURA 18.5 (a) Os átomos de alcanos de cadeia linear vizinhos, representados por estruturas tubulares, podem se aproximar. (b) Poucos átomos de moléculas dos alcanos de cadeia ramificada podem se aproximar tanto, em média. Assim, as forças de London (representadas por setas de duas pontas) são mais fracas e os alcanos ramificados são mais voláteis.

Animação 18.5

Teste 18.7A Que composto tem maior ponto de ebulição: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ou (b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$? Por quê?

[***Resposta:*** (a), porque não é ramificado e, portanto, está sujeito a forças de London mais fortes.]

Teste 18.7B Que composto tem o maior ponto de ebulição (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ou (b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$? Por quê?

Os alcanos foram, em certa época, chamados de *parafinas*, termo latino para "pouca afinidade". Como esse nome sugere, eles não são muito reativos. Os alcanos não são afetados por ácido sulfúrico concentrado, por ácido nítrico a quente, por agentes oxidantes fortes como o permanganato de potássio ou por hidróxido de sódio em água em ebulição. Uma razão para sua resistência ao ataque químico é a termodinâmica. As ligações C—C e C—H são fortes (suas entalpias médias de ligação são 348 $kJ \cdot mol^{-1}$ e 412 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente); logo, há pouca vantagem energética em substituí-las por outras ligações. As exceções mais notáveis são as ligações C=O (743 $kJ \cdot mol^{-1}$), C—O (360 $kJ \cdot mol^{-1}$) e C—F (484 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Além das reações catalisadas usadas no refino do petróleo (veja as Seções 18.5 e 18.9), os alcanos sofrem duas reações comuns, a oxidação e a substituição (Seção 18.4). Os alcanos são comumente usados como combustíveis, porque sua combustão a dióxido de carbono e água é muito exotérmica (Seção 7.17):

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -890\ kJ$$

Nessa reação, as fortes ligações carbono-hidrogênio são substituídas pelas ligações O—H, ainda mais fortes (463 $kJ \cdot mol^{-1}$), e a ligação oxigênio-oxigênio (496 $kJ \cdot mol^{-1}$) é substituída por duas ligações C=O muito fortes. O excesso de energia é liberado como calor.

As energias das forças de London entre as moléculas dos alcanos aumenta com o aumento da massa molar. Os hidrocarbonetos com cadeias não ramificadas se empacotam mais do que os isômeros ramificados, logo é necessário mais energia para separá-los. Os alcanos não são muito reativos, mas sofrem reações de oxidação (combustão) e substituição.

18.4 Reações de substituição em alcanos

Os alcanos são usados como matéria-prima na síntese de muitos outros compostos mais reativos. A partir dos alcanos, obtidos do refino do petróleo, os químicos orgânicos introduzem grupos reativos de átomos nas moléculas, um processo chamado de **funcionalização**. A funcionalização dos alcanos pode ser conseguida por uma **reação de substituição**, uma reação na qual um átomo ou grupo de átomos substitui um outro átomo ou grupo de átomos (hidrogênio, neste caso) da molécula original (Fig. 18.6). Um exemplo de substituição é a reação entre metano e cloro. Uma mistura desses dois gases permanece estável indefinidamente no escuro, mas, ao ser exposta à radiação ultravioleta ou ao ser aquecida acima de 300°C, os gases reagem explosivamente:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{luz ou calor}} CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

O cloro-metano, CH_3Cl, é apenas um dos produtos. Formam-se, também, dicloro-metano (CH_2Cl_2), tricloro-metano ($CHCl_3$) e tetracloro-metano (CCl_4), especialmente em concentrações altas de cloro.

FIGURA 18.6 Em uma reação de substituição em um alcano, um átomo ou grupo de átomos que se aproxima (representado pela esfera vermelha) substitui um átomo de hidrogênio da molécula de alcano.

Os resultados de estudos de cinética sugerem que as reações de substituição em alcanos em geral acontecem por um mecanismo em cadeia via radicais (Seção 14.9). A etapa de *iniciação* da cloração do metano é a dissociação do cloro:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{luz ou calor}} Cl\cdot + \cdot Cl$$

Os átomos de cloro (que têm, cada um, um elétron desemparelhado) são muito reativos. Eles atacam as moléculas de metano e extraem um átomo de hidrogênio, deixando um radical metila:

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + \cdot CH_3$$

Lembre-se que vimos na Seção 2.9 que os radicais são muito reativos. Como um dos produtos é outro radical, essa reação é uma etapa de *propagação* (uma etapa na qual um radical intermediário reativo produz outro). Em uma segunda etapa de propagação, o radical metila pode reagir com uma molécula de cloro:

$$Cl_2 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

Uma etapa de terminação ocorre quando dois radicais se combinam para formar um produto que não é radical, como em:

$$Cl\cdot + \cdot Cl \longrightarrow Cl_2$$

Um modo de limitar a produção de alcanos mais substituídos é usar um grande excesso do alcano. Assim, a maior parte das reações ocorre com o hidrocarboneto original, e não com os halogeno-alcanos produzidos na reação.

A substituição em alcanos ocorre por um mecanismo em cadeia via radicais.

18.5 Propriedades dos alquenos

A Seção 3.7 descreve a base da resistência à rotação da ligação C=C.

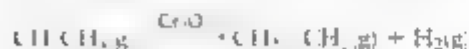
As ligações duplas carbono-carbono dos alquenos são mais reativas do que as ligações simples e dão aos alquenos suas propriedades características. Como vimos na Seção 3.4, uma ligação dupla é formada por uma ligação σ e uma ligação π. Os átomos de carbono da ligação dupla têm hibridação sp^2 e usam os três orbitais híbridos para formar três ligações σ. Os orbitais p não hibridados de cada átomo se superpõem e formam uma ligação π. Como vimos na Seção 3.7, embora a ligação dupla seja mais forte do que a ligação simples, a ligação π carbono-carbono é relativamente fraca, porque o entrosamento lateral responsável pela formação da ligação π é menos eficiente do que o entrosamento responsável pela formação da ligação σ. Uma consequência disso é que a reação mais característica dos alquenos é a substituição da ligação π por duas novas ligações σ, processo que discutiremos na Seção 18.6.

O grupo C=C e os quatro átomos a ele ligados estão no mesmo plano e presos nesse arranjo pela resistência à torção da ligação π (Fig. 18.7). Como as moléculas de alqueno não podem se enrolar na forma de bola tão compacta como os alcanos ou girar para atingir posições mais favoráveis, elas não se empacotam tão bem como os alcanos e, em consequência, os alquenos têm pontos de fusão mais baixos do que os alcanos de massa molar semelhante.

Animação 18.7

FIGURA 18.7 A ligação π (representada pelas nuvens eletrônicas amarelas) em uma molécula de alqueno torna a molécula resistente à torção da ligação dupla. Em consequência, os seis átomos (os dois átomos de C que formam a ligação e os quatro átomos a eles ligados) estão no mesmo plano.

A maior parte dos alquenos usados na indústria petroquímica é produzida durante o refino do petróleo. Uma das primeiras etapas é uma reação que converte um pouco dos alcanos abundantes em alquenos mais reativos:

$$CH_3CH_3(g) \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

Esse é um exemplo de **reação de eliminação**, uma reação na qual dois grupos ou dois átomos em carbonos vizinhos são removidos de uma molécula e deixam uma ligação múltipla (Fig. 18.8).

Outra maneira usada no laboratório para produzir alquenos é a **desidro-halogenação** de halogeno-alcanos, isto é, a remoção de um átomo de hidrogênio e um de halogênio de átomos de carbono vizinhos.

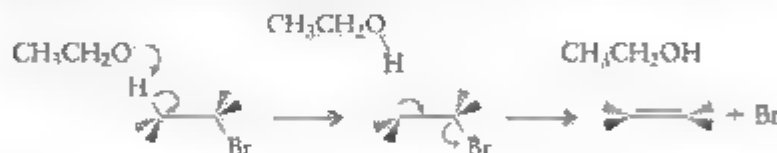
$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3CH_2O^- \xrightarrow{\text{etanol}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2OH + Br^-$$

Animação 18.8

FIGURA 18.8 Em uma reação de eliminação, dois átomos (as esferas vermelhas e douradas) ligados a átomos de carbono vizinhos são removidos da molécula, deixando uma ligação dupla entre os dois átomos de carbono.

Os estados dos reagentes e produtos não são normalmente dados para as reações orgânicas porque a reação pode ocorrer na superfície de um catalisador ou pode ocorrer em um solvente diferente da água, como neste caso. Essa reação, outro exemplo de uma reação de eliminação, é feita em etanol quente, com etóxido de sódio, $NaCH_3CH_2O$ (o composto iônico $Na^+CH_3CH_2O^-$), como reagente. Um pouco de $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ também se forma na reação.

Os resultados de estudos cinéticos sugerem que a desidro-halogenação ocorre pelo ataque do íon etóxido ($CH_3CH_2O^-$) a um dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono vizinho do átomo de carbono ligado ao átomo de bromo. O íon etóxido puxa o átomo de hidrogênio para fora da molécula na forma de H^+, dando $CH_3CH_2O{-}H$ e deixando o átomo de carbono com um par isolado de elétrons e uma carga negativa. Simultaneamente, o átomo de carbono usa esses elétrons para formar uma segunda ligação com o seu vizinho e eliminar o átomo de bromo na forma de um íon Br^-.

$CH_3CH_2O^-$ H ... Br ⟶ CH_3CH_2O–H ... Br ⟶ CH_3CH_2OH + Br^-

Setas curvas, como as usadas aqui, são frequentemente usadas para ilustrar os mecanismos de reações orgânicas. Elas mostram a direção na qual os pares de elétrons se movem ao formar novas ligações.

As ligações duplas nos alquenos podem ser geradas por reações de eliminação.

18.6 Adição eletrofílica

A reação química mais característica de um alqueno é a **reação de adição**, na qual átomos fornecidos pelo reagente formam ligações σ com os dois átomos da ligação dupla (Fig. 18.9). No processo, perde-se uma ligação π. Um exemplo é a **halogenação**, isto é, a adição de dois átomos de halogênio a uma ligação dupla, como na formação do 1,2-dicloro-etano:

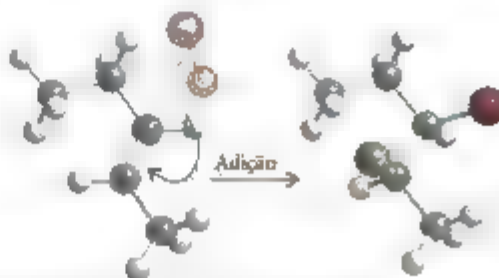
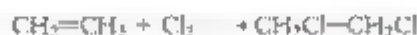
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

Animação 18.9

FIGURA 18.9 Em uma reação de adição, os átomos fornecidos por uma molécula que chega formam ligações com os átomos de carbono originalmente em ligação múltipla.

A adição do cloreto de hidrogênio para dar o cloro-etano é um exemplo de uma reação de **hidro-halogenação**:

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl$$

O modelo que os químicos orgânicos construíram para o mecanismo de adição aos alquenos é bastante diferente do das reações de substituição em alcanos. A diferença crucial entre os dois tipos de moléculas é a alta densidade de elétrons na região da ligação dupla (Fig. 18.10). Como os elétrons têm carga negativa, essa região corresponde a um acúmulo de carga negativa que pode atrair um reagente com carga positiva. Um reagente que é atraído para uma região de alta densidade eletrônica é chamado de **eletrófilo**. O mecanismo de adição aos alquenos é o ataque eletrofílico nos átomos de carbono da ligação dupla. Um eletrófilo pode ser uma espécie com carga positiva ou pode ser uma espécie com carga parcial positiva, ou que adquire carga parcial positiva no decorrer da reação.

Animação 18.10

FIGURA 18.10 (a) Diagrama de potencial eletrostático de uma molécula de etano: as regiões azuis mostram onde a carga positiva do núcleo supera a carga negativa dos elétrons, e as regiões vermelhas mostram onde acontece o contrário. (b) A distribuição eletrônica de uma molécula de eteno mostra a região de carga negativa associada com o acúmulo de elétrons na região da ligação dupla.

Um exemplo é a bromação do eteno. Quando o eteno (ou qualquer outro alqueno) borbulha em uma solução de bromo, a solução perde a cor à medida que o bromo reage para formar dibromo-etano (essa reação foi ilustrada na Fig. 2.9). As moléculas de bromo são polarizáveis e quando uma molécula de Br_2 se aproxima da região de alta densidade eletrônica da ligação dupla de um alqueno, uma carga parcial positiva é induzida no átomo de Br mais próximo da ligação dupla (Fig. 18.11). Essa separação de carga significa que a molécula de Br_2 pode agir como um eletrófilo. À medida que ela se aproxima para o ataque, o átomo de Br parcialmente positivo se torna cada vez mais parecido com Br^+ e seu parceiro, com Br^-. A ligação entre os dois átomos se quebra e o íon Br^+ forma uma ponte entre os dois átomos de carbono do alqueno, dando um "íon bromônio" cíclico:

$Br^{\delta-}$ / $Br^{\delta+}$ → Br^- + [Br]$^+$

FIGURA 18.11 À medida que uma molécula de bromo se aproxima da ligação dupla de um alqueno, o átomo mais próximo da molécula de eteno adquire carga parcial positiva (a região azul). A computação que produziu esta imagem foi levada ao ponto em que a molécula de bromo está tão próxima da ligação dupla que uma ligação carbono-bromo está começando a se formar.

Quase imediatamente, um íon Br^- ataca, atraído pela carga positiva do íon bromônio. Ele se liga a um dos átomos de carbono e o átomo de bromo já presente forma a outra ligação, dando o 1,2-dibromo-etano:

[Br]$^+$ + Br^- → Br, Br

Pode-se usar um catalisador sólido para promover a adição de hidrogênio à ligação dupla carbono-carbono, isto é, uma **reação de hidrogenação**:

$$H_2(g) + C{=}C \xrightarrow{\text{catalisador}} CH{-}CH$$

Essa reação é usada na indústria de alimentos para converter óleos vegetais em gorduras sólidas (Fig. 18.12). As moléculas de óleo e de gordura sólida têm cadeias longas de hidrocarboneto, mas os óleos têm mais ligações duplas. Como as ligações duplas resistem à deformação, as moléculas de óleo não se empacotam muito bem, e o resultado é um líquido. Quando as ligações duplas são substituídas por ligações simples, as cadeias ficam muito mais flexíveis, as moléculas se empacotam melhor e formam um sólido.

FIGURA 18.12 Quando um óleo viscoso (acima) é hidrogenado, ele se converte em um sólido — uma gordura (abaixo). O hidrogênio se adiciona às ligações duplas carbono-carbono, convertendo-as em ligações simples. As moléculas mais flexíveis que se formam podem empacotar-se melhor e formam um sólido.

Teste 18.8A Escreva a fórmula estrutural condensada do produto da adição de hidrogênio ao buteno: $CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \longrightarrow$ produto.

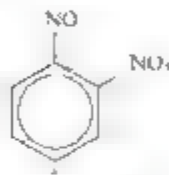
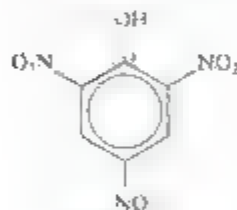
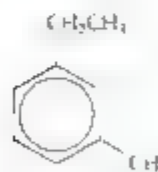
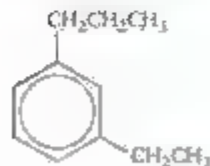
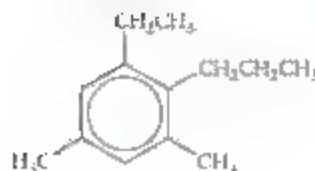
Resposta: $CH_3CH_2CH_2CH_3$]

Teste 18.8B Escreva a fórmula estrutural condensada do composto formado na adição de brometo de hidrogênio ao 2-buteno.

O mecanismo de adição aos alquenos é o ataque eletrofílico.

29 Benzeno, C_6H_6

30 Naftaleno, $C_{10}H_8$

31 Antraceno, $C_{14}H_{10}$

32 1,2-Dinitro-benzeno

33 2,4,6-Trinitro-fenol

34

35

36

COMPOSTOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos aromáticos, que tiraram seu nome originalmente dos odores característicos de muitos deles, são chamados de arenos. Todos eles contêm um anel aromático, em geral o anel de seis átomos do benzeno, que foi apresentado nas Seções 2.7, 3.7 e 3.12. Uma fonte abundante de arenos é o carvão, que é uma mistura muito complexa de compostos, muitos dos quais são sistemas muito grandes que contêm anéis aromáticos (Seção 18.10).

18.7 Nomenclatura dos arenos

O composto precursor dos hidrocarbonetos aromáticos é o benzeno, C_6H_6 (29). Quando o anel de benzeno é nomeado como um substituinte ele é chamado de grupo *fenila*, como no 2-fenil-butano, $CH_3CH(C_6H_5)CH_2CH_3$. Os hidrocarbonetos aromáticos são, em geral, chamados de grupos *arila*. Os compostos aromáticos também incluem análogos do benzeno com anéis condensados (dois ou mais anéis fundidos, com uma ligação compartilhada por dois anéis), como o naftaleno, $C_{10}H_8$ (30), e o antraceno, $C_{14}H_{10}$ (31), obtidos na destilação do carvão.

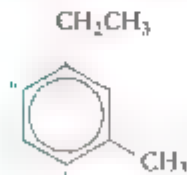
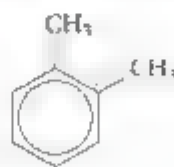
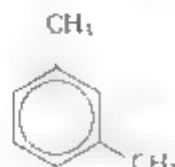
Em um sistema de nomenclatura mais antigo, porém ainda muito usado, quando existe um substituinte na posição 1 de um anel benzeno, as posições 2, 3 e 4 são identificadas pelos prefixos *orto-*, *meta-* e *para-*, respectivamente. Assim, (32) é o *orto*-dinitro-benzeno. Na nomenclatura sistemática, a localização dos substituintes é feita pela numeração dos átomos de carbono de 1 a 6, selecionando-se a direção que dá aos substituintes os menores números. Nesse sistema, (32) é o 1,2-dinitro-benzeno ($-NO_2$ é o grupo nitro) e (33) é o 2,4,6-trinitro-fenol, porque o composto C_6H_5OH é o fenol, e o átomo ligado ao grupo $-OH$ recebe o número 1.

EXEMPLO 18.5

Dar nome a um composto aromático

Nomeie (a) o composto (34) e (b) os três dimetil-benzenos.

PLANEJE Nomeie os compostos contando os átomos do anel na direção que dá os menores números aos substituintes.

RESOLVA (a) 1-Etil-3-metil-benzeno; (b) 1,2-dimetil-benzeno (*o*-xileno); (c) 1,3-dimetil-benzeno (*m*-xileno); (d) 1,4-dimetil-benzeno (*p*-xileno).

Teste 18.9A Nomeie o composto (35).

Resposta: 1-Etil-3-propil-benzeno]

Teste 18.9B Nomeie o composto (36).

Os compostos aromáticos são nomeados dando aos substituintes do anel aromático os menores números. Quando o anel de benzeno é um substituinte, ele é chamado de grupo fenila.

18.8 Substituição eletrofílica

Os arenos são insaturados mas, diferentemente dos alquenos, eles não são muito reativos. Enquanto os alquenos comumente participam de reações de adição, os arenos sofrem, predominantemente, reações de *substituição*, com as ligações π do anel permanecendo intactas. Como exemplo, o bromo se adiciona imediatamente à ligação dupla de um alqueno, mas só reage com benzeno na presença de um catalisador – normalmente, o brometo de ferro(III) – e ele não afeta as ligações do anel. Em vez disso, um dos átomos de bromo substitui um átomo de hidrogênio para dar o bromo-benzeno, C_6H_5Br:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

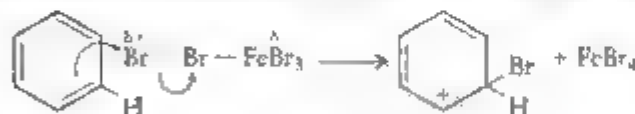
O mecanismo da substituição em um anel benzeno, rico de elétrons, é a **substituição eletrofílica**, o ataque eletrofílico em um átomo por outro átomo ou grupo de átomos. O fato de que ocorre substituição, e não adição, à ligação dupla pode ser atribuído à estabilidade dos elétrons π deslocalizados do anel. A deslocalização dá aos elétrons uma energia tão baixa – em outras palavras, os elétrons estão ligados tão fortemente –, que eles não estão disponíveis para formar novas ligações σ (veja as Seções 2.7 e 3.12).

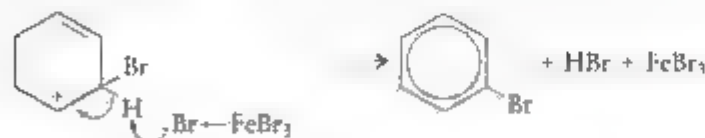
A bromação do benzeno ilustra a diferença entre a adição eletrofílica a alquenos e a substituição eletrofílica em arenos. Em primeiro lugar, para se obter a bromação é necessário usar um catalisador, como o brometo de ferro(III), que age como ácido de Lewis, ligando-se à molécula de bromo (uma base de Lewis) e fazendo com que o átomo de bromo mais externo adquira carga parcial positiva pronunciada:

$$Br{-}Br + FeBr_3 \longrightarrow {}^{\delta+}:Br{-}Br{:}FeBr_3{}^{\delta-}$$

(Para simplificar, mostramos somente um par isolado em cada átomo de bromo.) O átomo de bromo mais externo do complexo está agora em condições de agir como um eletrófilo forte (Fig. 18.13).

A substituição eletrofílica começa como a adição eletrofílica, pelo ataque em uma região de alta densidade de elétrons para formar um intermediário com carga positiva.

$$C_6H_6 + Br{-}FeBr_3 \longrightarrow [C_6H_6Br]^+ + FeBr_4^-$$

Entretanto, como os elétrons π deslocalizados formam um arranjo muito estável, o átomo de hidrogênio mostrado pode ser retirado do anel por um átomo de bromo do complexo $FeBr_4^-$. Desse modo, a deslocalização é restabelecida e os produtos são C_6H_5Br e HBr:

$$[C_6H_6Br]^+ + Br{-}FeBr_3^- \longrightarrow C_6H_5Br + HBr + FeBr_3$$

O brometo de ferro(III) é liberado nessa etapa e fica livre para ativar outra molécula de bromo.

Um dos exemplos mais minuciosamente estudados de substituição eletrofílica é a nitração do benzeno. Uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado converte lentamente o benzeno em nitro-benzeno. O agente de nitração efetivo é o eletrófilo NO_2^+ (o íon nitrônio, ONO^+), um íon triatômico linear:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

O mecanismo aceito para a reação é:

$$C_6H_6 + NO_2^+ \longrightarrow [C_6H_6NO_2]^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H^+$$

FIGURA 18.13 O catalisador FeBr3 age formando um complexo com a molécula de bromo. Como resultado, o átomo de bromo que não se liga diretamente ao ferro adquire carga parcial positiva (a região azul). Essa carga parcial aumenta a capacidade da molécula de bromo de atuar como um eletrófilo.

37 *o*-Nitro-fenol

38 *p*-Nitro-fenol

Na segunda etapa, o íon hidrogênio é arrancado do anel pelo íon HSO_4^-, que age como base de Brønsted. Como na reação de bromação, o restabelecimento da deslocalização dos elétrons π favorece a retirada do íon hidrogênio.

Certos grupos ligados a um anel aromático podem doar elétrons aos orbitais moleculares deslocalizados. Exemplos desses substituintes doadores de elétrons incluem $-NH_2$ e $-OH$.

A substituição eletrofílica do benzeno é muito mais rápida quando um substituinte doador de elétrons está ligado ao anel. A nitração do fenol, C_6H_5OH, acontece tão rapidamente que ela não requer um catalisador. Além disso, quando os produtos são analisados, observa-se que os únicos produtos são o 2-nitro-fenol (*orto*-nitro-fenol, **37**) e o 4-nitro-fenol (*para*-nitro-fenol, **38**).

Por que a posição meta- é tão pouco adequada para a substituição e por que o fenol reage tão mais rapidamente do que o benzeno? Um eletrofílo é atraído para as regiões de alta densidade de elétrons. Portanto, para explicar a reação rápida do fenol, a densidade eletrônica deve ser maior no anel quando o substituinte doador de elétrons $-OH$ está presente. Para explicar a predominância dos produtos orto- e para-, a densidade eletrônica deve ser relativamente alta nas posições orto- e para-. Os cálculos de orbitais moleculares mostram que existe maior concentração de elétrons no anel do fenol do que no anel do benzeno, especialmente nas posições orto- e para-, em grande parte porque o átomo O tem pares isolados de elétrons que podem participar da ligação π com os átomos de carbono (Fig. 18.14).

Muito antes de suas teorias serem apoiadas por cálculos computacionais, os químicos orgânicos encontraram um modo de usar estruturas de ressonância para explicar a distribuição de produtos na substituição eletrofílica. Assim, a estrutura de Lewis do fenol é vista como um híbrido de ressonância das seguintes estruturas:

Benzeno

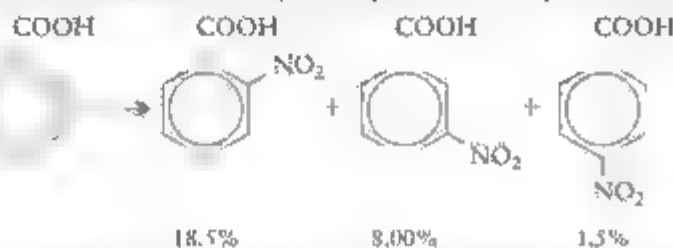
Fenol

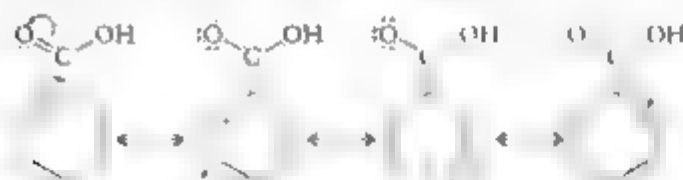
FIGURA 18.14 A presença de um grupo –OH no fenol (na frente) altera a distribuição dos elétrons do anel de benzeno. As regiões azuis são as partes da molécula com carga positiva relativamente alta, e as regiões verdes, amarelas e vermelhas mostram regiões progressivamente mais negativas. Observe que as regiões verdes, ricas em elétrons, se espalham muito mais pelos átomos de carbono e hidrogênio no fenol do que no benzeno; logo, esses átomos são mais suscetíveis ao ataque eletrofílico. Uma análise mais detalhada mostra que os átomos de carbono orto e para têm o maior acúmulo de carga negativa.

As setas curvas mostram como uma estrutura de ressonância se relaciona com a outra. Note que a carga formal negativa está localizada nas posições orto- e para-, exatamente nas posições em que a reação ocorre mais rapidamente. Outros grupos orto- e para-diretores incluem $-NH_2$, $-Cl$ e $-Br$. Todos eles têm em comum um átomo com um par isolado de elétrons no átomo vizinho ao anel e todos eles aceleram a reação.

Ponto para pensar: Será que você pode sugerir uma explicação que envolva orbitais moleculares para este efeito?

Já vimos como um grupo $-OH$ pode acelerar a reação. Será que existem substituintes que retardam a substituição eletrofílica do benzeno? Uma maneira de reduzir a densidade eletrônica no anel de benzeno e torná-lo menos atraente para os eletrófilos é substituir um átomo de hidrogênio por um substituinte muito eletronegativo, capaz de retirar parte dos elétrons. Outra maneira é usar um substituinte que remove elétrons por ressonância. Uma série de substituintes que inclui o grupo carboxila ($-COOH$) age das duas maneiras. Por exemplo, a nitração do ácido benzoico, C_6H_5COOH, é muito mais lenta do que a nitração do benzeno. Além disso, a maior parte do produto é o composto nitrado em meta.

COOH (ácido benzoico)	→ COOH, NO_2 (orto)	+ COOH, NO_2 (meta)	+ COOH, NO_2 (para)
	18,5%	80,0%	1,5%

Os átomos de O, eletronegativos, do grupo ácido carboxílico retiram elétrons de todo o anel, reduzindo, consequentemente, a densidade eletrônica média. Além disso, a ressonân-

cia remove parcialmente elétrons das posições orto- e para-. Para ficar no que interessa, somente os pares de elétrons envolvidos na ressonância estão indicados:

Como resultado dos dois efeitos, a velocidade da reação diminui, especialmente nas posições orto- e para-, e a posição meta- passa a ser a posição mais provável de ataque. Outros substituintes meta-diretores que retiram elétrons são —NO_2, —CF_3 e —C≡N. Observe que nenhum desses substituintes tem um par de elétrons isolado no átomo vizinho ao anel.

Os anéis aromáticos são muito menos reativos do que seu caráter de ligação dupla sugere. Eles preferem sofrer substituição e não adição. A substituição eletrofílica do benzeno com substituintes doadores de elétrons é acelerada e ocorre preferencialmente nas posições orto- e para-. A substituição eletrofílica do benzeno com substituintes que retiram elétrons é retardada e ocorre principalmente nas posições meta-.

IMPACTO NA TECNOLOGIA: COMBUSTÍVEIS

Como vimos, as fontes principais de hidrocarbonetos são os combustíveis fósseis, o petróleo e o carvão. Os hidrocarbonetos alifáticos são obtidos principalmente do petróleo, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e de compostos orgânicos de enxofre e nitrogênio (Fig. 18.15). O carvão é a outra fonte importante de hidrocarbonetos aromáticos.

18.9 Gasolina

Os hidrocarbonetos do petróleo são separados por destilação fracionada (Seções Tabela 18.2). O querosene, um combustível usado em motores a jato e a diesel, contém um certo número de alcanos de fórmulas na faixa C[illegible] a C[illegible]. Os óleos lubrificantes são misturas na faixa C[illegible] a C[illegible]. Os membros mais pesados da série incluem as *graxas de parafina* e o *asfalto*. Entretanto, o principal uso do petróleo é a produção de gasolina e a fração correspondente (hidrocarbonetos de C[illegible] a C[illegible]) é muito pequena. Além disso, os hidrocarbonetos lineares dão uma gasolina de baixa qualidade. Isso torna necessário refinar o petróleo para aumentar a quantidade e a qualidade da gasolina.

A destilação fracionada é discutida em mais detalhes na Seção 9.19.

O aumento da quantidade da gasolina que pode ser obtida do petróleo é obtido pelo processo conhecido como *craqueamento*, isto é, a quebra das cadeias longas dos hidrocarbonetos maiores, e pela *alquilação*, ou seja, a combinação de moléculas pequenas para formar moléculas maiores. No craqueamento, as frações menos voláteis são aquecidas em temperaturas elevadas na presença de um catalisador, frequentemente uma zeólita modificada (veja a Seção 14.15). Por exemplo, o óleo combustível pode ser convertido em uma mistura de isômeros de octeno e octano:

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow{\Delta,\ \text{catalisador}} C_8H_{16} + C_8H_{18}$$

A alquilação também exige um catalisador para que se possa obter o tamanho desejado da cadeia. O octano, por exemplo, pode ser sintetizado a partir de uma mistura de butano e buteno:

$$C_4H_{10} + C_4H_8 \xrightarrow{\text{catalisador}} C_8H_{18}$$

FIGURA 18.15 Como as reservas de combustíveis fósseis são limitadas, eles devem ser extraídos onde são encontrados. Esta plataforma é usada para extrair petróleo do fundo do oceano. O gás natural que o acompanha não pode ser transportado facilmente e é queimado.

TABELA 18.2 Hidrocarbonetos do petróleo

Hidrocarbonetos	Faixa de ebulição (°C)	Fração
C[illegible] a C[illegible]	−160 a 0	gás natural e propano
C[illegible] a C[illegible]	30 a 200	gasolina
C[illegible] a C[illegible]	180 a 400	querosene, óleo combustível
C[illegible] a C[illegible]	350 e acima	lubrificantes
C[illegible] a C[illegible]	sólidos de baixo ponto de fusão	graxa de parafina
C[illegible] e acima	sólidos moles	asfalto

A qualidade da gasolina, que determina a homogeneidade da queima, é medida pela *octanagem*. Por exemplo, a molécula de octano, $CH_3(CH_2)_6CH_3$, que tem cadeia linear, queima de forma tão irregular que sua octanagem é −19. Já seu isômero, o 2,4,4-trimetil-pentano, comumente chamado de isooctano, tem octanagem 100. A octanagem pode ser melhorada pelo aumento do número de ramificações da molécula e pela introdução de insaturações e anéis. A *isomerização* converte os hidrocarbonetos de cadeia linear em seus isômeros ramificados. Por exemplo:

$$CH_3(CH_2)_6CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$$

A *aromatização* é a conversão de um alcano em um areno:

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3,\ Cr_2O_3} CH_3C_6H_5 + 4\ H_2$$

O produto desta reação, o tolueno (metil-benzeno) tem octanagem 120.

A qualidade da gasolina também melhora por adição de etanol, que tem octanagem 120. O uso do etanol ajuda a diminuir a demanda por petróleo, porque ao contrário deste, o etanol é um combustível renovável que pode ser regenerado a cada ano (veja Quadro 7.2).

O petróleo é formado principalmente por hidrocarbonetos, que são separados de acordo com a massa molar por destilação fracionada no processo de refino.

18.10 Carvão

Como as reservas de petróleo diminuem em todo o mundo, aumentou o interesse em usar melhor o carvão. A ideia de um automóvel que utilize carvão como combustível é estranha, mas o uso de derivados de carvão para esse fim é uma possibilidade real. Infelizmente, o aumento do uso do carvão tem problemas ambientais. O carvão tem uma razão hidrogênio/carbono muito menor do que o petróleo e é mais difícil de purificar, transportar e trabalhar. Embora o petróleo e o carvão contribuam para o efeito estufa, o uso do carvão é potencialmente mais perigoso. Quando queima, o carvão libera muita poluição na forma de partículas de matéria (principalmente cinzas) e óxidos de enxofre e nitrogênio. Grande parte da pesquisa em carvões tem o objetivo de transformá-lo em combustíveis mais úteis.

O carvão contém muitos anéis aromáticos (Fig. 18.16). O carvão é o produto final do decaimento da vegetação de pântanos em condições *anaeróbicas* (em concentrações muito

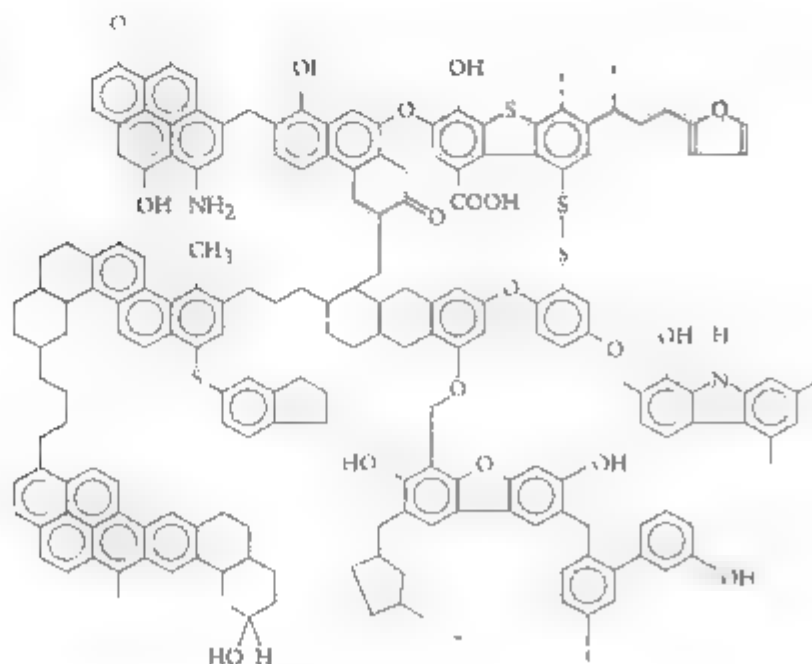



FIGURA 18.16 Representação altamente esquemática de uma parte da estrutura do carvão. Quando o carvão é aquecido na ausência de oxigênio, a estrutura se quebra e uma mistura complexa de produtos – muitos deles aromáticos – é obtida.

baixas de oxigênio). O oxigênio e o hidrogênio são gradualmente perdidos no processo de *carbonização*. No processo, hidrogênio é liberado e a quantidade de estruturas aromáticas aumenta.

Quando o carvão é destilado destrutivamente – aquecido na ausência de oxigênio de modo que decompõe e vaporiza –, suas moléculas semelhantes a folhas quebram-se e os fragmentos incluem hidrocarbonetos aromáticos e seus derivados. O *gás de carvão*, que é produzido primeiro, contém monóxido de carbono, hidrogênio, metano e pequenas quantidades de outros gases. A mistura líquida complexa que resta é o *alcatrão de hulha*. Um grande número de fármacos, corantes e fertilizantes vêm do alcatrão de hulha. O benzeno é matéria-prima para muitos plásticos, detergentes e pesticidas. Naftaleno é usado para fabricar o índigo sintético (o corante azul das roupas), amônia é usada como fertilizante, e o breu, que contém as frações mais pesadas, é usado para impermeabilização e proteção contra a ferrugem.

O gás de carvão é o ponto de partida para vários combustíveis alternativos. A mistura de monóxido de carbono e hidrogênio pode ser usada, mas é altamente tóxica. Portanto, o gás de carvão é usado para fabricar combustíveis gasosos como metano e hidrogênio e líquidos, como metanol. Esses combustíveis são muito apreciados porque queimam de forma limpa, produzindo pouca poluição.

O carvão é de natureza essencialmente aromática.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Distinguir alcanos, alquenos, alquinos e arenos pelas diferenças nas ligações, estrutura e reatividade.
- ❑ 2 Nomear os hidrocarbonetos simples (Caixa de Ferramentas 18.1 e Exemplos 18.1, 18.2 e 18.5).
- ❑ 3 Identificar duas moléculas, dadas as suas fórmulas estruturais, como isômeros estruturais, geométricos ou ópticos (Seção 18.2).
- ❑ 4 Escrever as fórmulas de moléculas isômeras (Exemplo 18.3).
- ❑ 5 Identificar se um composto é quiral (Exemplo 18.4).
- ❑ 6 Descrever as tendências gerais das propriedades físicas dos alcanos (Seção 18.3).
- ❑ 7 Predizer os produtos de reações de eliminação, adição e substituição (Seções 18.4, 18.6 e 18.8).
- ❑ 8 Explicar por que grupos orto- e para-diretores aceleram a substituição eletrofílica no anel de benzeno, e identificar tais grupos (Seção 18.8).
- ❑ 9 Descrever os processos primários usados no refino do petróleo (Seção 18.9).

EXERCÍCIOS

Tipos de hidrocarbonetos

18.1 Dê as estruturas de Lewis das seguintes moléculas e identifique-as como alcano, alqueno ou alquino:
(a) CH_3CCCH_3; (b) $CH_3CH\ CH_2CH_3$; (c) $CH_3CHCH_2CH_3$;
(d) $CH_3CHCHCH_2CCCH_3$; (e) $CH_2CHCH_2CHCH_2$.

18.2 Dê as fórmulas moleculares e identifique as seguintes moléculas como alcano, alqueno ou alquino:

18.3 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como alcano, alqueno, alquino ou hidrocarboneto aromático:

18.4 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como um alcano, alqueno, alquino ou hidrocarboneto aromático:

18.5 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como alcano, alqueno, alquino ou hidrocarboneto aromático:

18.6 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como alcano, alqueno, alquino ou hidrocarboneto aromático:

(a) (b) (c) (d)

Nomenclatura dos hidrocarbonetos

18.7 Nomeie cada um dos seguintes compostos como um alcano não ramificado: (a) C_3H_8; (b) C_4H_{10}; (c) C_7H_{16}; (d) $C_{10}H_{22}$.

18.8 Nomeie cada um dos seguintes compostos como um alcano não ramificado: (a) C_5H_{12}; (b) C_6H_{14}; (c) $C_{11}H_{24}$; (d) $C_{12}H_{26}$.

18.9 Nomeie os seguintes substituintes: (a) CH_3-; (b) $CH_3(CH_2)_3CH_2-$; (c) $CH_3CH_2CH_2-$; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$.

18.10 Nomeie os seguintes substituintes: (a) $CH_3(CH_2)_4CH_2-$; (b) CH_3CH_2-; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2-$; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$.

18.11 Dê o nome sistemático de: (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) CH_3CH_3; (c) $CH_3(CH_2)_5CH_3$; (d) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$.

18.12 Dê o nome sistemático de: (a) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)CH_3$; (c) $(CH_3)_3C(CH_2)_2CH(CH_3)_2$; (d) $CH_3C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_3$.

18.13 Nomeie os compostos: (a) $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)_2$; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2C(C_2H_5)_2CH_3$.

18.14 Nomeie os compostos: (a) $CH_2{=}CHCH_2CH(C_6H_5)(CH_2)_4CH_3$; (b) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CHClC{\equiv}CCH_3$.

18.15 Escreva a fórmula estrutural abreviada (condensada) de: (a) 3-metil-1-penteno; (b) 4-etil-3,3-dimetil-heptano; (c) 5,5-dimetil-1-hexino; (d) 3-etil-2,4-dimetil-pentano.

18.16 Escreva a fórmula estrutural abreviada (condensada) de: (a) 4-etil-2,2-dimetil-hexano; (b) 3-etil-4-metil-1-penteno; (c) *cis*-4-etil-3-hepteno; (d) *trans*-4-metil-2-hexeno.

18.17 Escreva a fórmula estrutural de: (a) 4,4-dimetil-nonano; (b) 4-propil-5,5-dietil-1-decino; (c) 2,2,4-trimetil-pentano; (d) *trans*-3-hexeno.

18.18 Escreva a fórmula estrutural de: (a) 3,4,9-trimetil-decano; (b) 2,3,5-trimetil-4-propil-heptano; (c) 1,3-dimetil-ciclo-hexano; (d) 5-etil-3-hepteno.

18.19 Desenhe estruturas em palito para representar as seguintes moléculas: (a) nonano, $CH_3(CH_2)_7CH_3$; (b) ciclo-propano, C_3H_6; (c) ciclo-hexeno, C_6H_{10}.

18.20 Desenhe estruturas em palito para representar as seguintes espécies: (a) 2,2,3,3-tetrametil-hexano, $CH_3C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$; (b) o cátion tritila, $(C_6H_5)_3C^+$; (c) butadieno, $CH_2CHCHCH_2$.

Isômeros

18.21 Escreva as fórmulas moleculares e nomeie (a) pelo menos 10 *alquenos* de fórmula C_6H_{12}; (b) pelo menos 10 *ciclo-alquenos* de fórmula C_6H_{12}.

18.22 Escreva as fórmulas estruturais e nomeie todos os isômeros (incluindo isômeros geométricos) dos alquenos de fórmula (a) C_4H_8; (b) C_5H_{10}.

18.23 Identifique cada um dos pares seguintes como isômeros estruturais, isômeros geométricos ou não isômeros: (a) butano e ciclo-butano; (b) ciclo-pentano e penteno;

18.24 Decida se os pares seguintes são isômeros estruturais, isômeros geométricos ou não são isômeros: (a) 1-cloro-hexano e cloro-ciclo-hexano;

18.25 O hidrocarboneto ramificado C_4H_{10} reage com cloro sob a ação da luz para dar dois isômeros estruturais ramificados de fórmula C_4H_9Cl. Escreva as fórmulas estruturais (a) do hidrocarboneto; (b) dos produtos isômeros.

18.26 O hidrocarboneto ramificado C_6H_{14} reage com cloro sob a ação da luz para dar somente dois isômeros estruturais de fórmula $C_6H_{13}Cl$. Escreva as fórmulas estruturais: (a) do hidrocarboneto; (b) dos dois produtos isômeros.

18.27 Indique quais dentre as seguintes moléculas existem como isômeros ópticos e identifique os carbonos quirais: (a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CHCl_2$; (c) 1-bromo-2-cloro-propano; (d) 1,2-dicloro-pentano.

18.28 Indique quais dentre as seguintes moléculas existem como isômeros ópticos e identifique os carbonos quirais: (a) $CH_3CHBrCH_2Br$; (b) $CH_3CH{=}CHClCH_2CH_3$; (c) 2-bromo-2-metil-propano; (d) 1,2-dimetil-pentano.

Alcanos

18.29 Por que os alcanos ramificados têm pontos de fusão e pontos de ebulição menores do que os alcanos não ramificados com o mesmo número de átomos de carbono?

18.30 Arranje os compostos seguintes na ordem de ponto de ebulição crescente: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_4$. Explique sua escolha.

18.31 Use os dados disponíveis no Apêndice 2A para escrever as reações balanceadas e calcular o calor liberado quando: (a) 1,00 mol e (b) 1,00 g de cada um dos seguintes compostos queima em excesso de oxigênio: propano, butano e pentano. Existe alguma tendência na quantidade de calor liberado por mol de composto ou por grama de composto? Se existe, qual é?

18.32 Escreva a equação química balanceada da fluoração completa do metano a tetrafluoro-metano. Use entalpias de ligação para estimar a entalpia dessa reação. A reação correspondente com cloro é muito menos exotérmica. A que essa diferença pode ser atribuída?

18.33 Quantos produtos diferentes com dois átomos de carbono são possíveis na reação entre cloro e etano? Algum desses produtos tem isomeria óptica?

18.34 Quantos produtos diferentes, com um anel de três átomos de carbono, são possíveis na reação entre cloro e ciclo-propano? Algum deles existe na forma de estereoisômeros?

Alquenos

18.35 Identifique o tipo e o número de ligações no átomo de carbono número 2 em (a) pentano; (b) 2-penteno; (c) 2-pentino.

18.36 Prediga a geometria e a hibridação dos orbitais usados na ligação do átomo de carbono número 2 em (a) pentano; (b) 2-penteno; (c) 2-pentino.

18.37 Dê as estruturas do *cis*-1,2-dicloro-propeno e do *trans*-1,2-dicloro-propeno. Qual dessas moléculas é polar?

18.38 Escreva a estrutura do 1,3-pentadieno. Use diagramas de ligação de valência e orbitais moleculares para descrever a ligação do esqueleto σ e os orbitais π, respectivamente.

18.39 Dois isômeros estruturais podem ser obtidos quando o brometo de hidrogênio reage com o 2-penteno. (a) Escreva suas fórmulas estruturais. (b) Qual é o nome dado a esse tipo de reação?

18.40 (a) Escreva a equação balanceada da produção de 2,3-dibromo-butano a partir de 2-butino. (b) Qual é o nome dado a esse tipo de reação?

18.41 (a) Escreva a equação balanceada da reação do bromo-ciclo-hexano com o etóxido de sódio em etanol. (b) Dê as fórmulas estruturais do reagente e do produto. (c) Qual é o nome dado a esse tipo de reação?

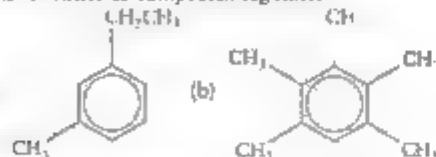
18.42 Desenhe as estruturas em palitos dos possíveis produtos da reação do etóxido de sódio com: (a) 1-bromo-butano; (b) 2-bromo-butano.

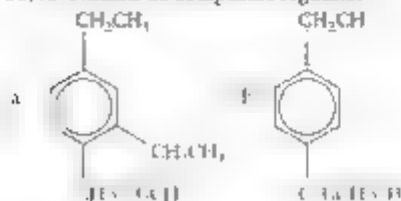
18.43 Compare as entalpias da reação de halogenação do eteno pelo cloro, pelo bromo e pelo iodo. Qual é a tendência desses números, caso exista alguma? Use as entalpias de ligação para estimar as entalpias de reação.

18.44 Compare as entalpias de reação de hidro-halogenação do eteno por HX, em que X = Cl, Br, I. Qual é a tendência desses números, caso exista alguma? Use as entalpias de ligação para estimar as entalpias de reação.

Compostos aromáticos

18.45 Nomeie os compostos seguintes:

(a) CH_2CH_3 ; CH_3 (b) CH_3 ; CH_3 ; CH_3 ; CH_3

18.46 Nomeie os compostos seguintes:

(a) CH_2CH_3 ; CH_2CH_3 (b) CH_2CH

18.47 Escreva as fórmulas estruturais de (a) metil-benzeno, mais conhecido como tolueno; (b) *p*-cloro-tolueno; (c) 1,3-dimetilbenzeno; (d) 4-cloro-metil-benzeno.

18.48 Escreva as fórmulas estruturais de (a) *p*-xileno; (b) 1,2-dibromo-benzeno; (c) 3-fenil-propeno; (d) 2-etil-1,4-dimetil-benzeno.

18.49 (a) Desenhe as estruturas de todos os dicloro-metil-benzenos isômeros. (b) Nomeie cada um deles e indique quais são polares e quais não são polares.

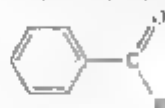
18.50 (a) Desenhe as estruturas de todos os diamino-dicloro-benzenos isômeros. (b) Nomeie cada um deles e indique quais são polares e quais não são polares.

18.51 Desenhe as estruturas de ressonância do ciano-benzeno (C_6H_5CN) que mostram como ele funciona como substituinte meta-diretor.

18.52 Pode-se preparar bromo-nitro-benzenos por nitração do bromo-benzeno ou por bromação do nitro-benzeno. Será que essas reações darão o mesmo produto (ou distribuição de produtos)? Se não, como os produtos vão diferir?

18.53 Quantos compostos diferentes podem ser produzidos quando o naftaleno, $C_{10}H_8$ (30), sofre substituição aromática eletrofílica por um único eletrófilo (designado por E)? Desenhe estruturas em palito para representá-los.

18.54 A estrutura do benzaldeído é:

O ; C ; H

Você espera que o grupo funcional aldeído (CHO) aja como grupo meta-diretor ou orto-, para-diretor? Explique.

Combustíveis

18.55 Por que os hidrocarbonetos que têm entre um e quatro átomos de carbono não são apropriados para uso como gasolina?

18.56 Quais são os principais problemas associados ao uso de carvão como combustível?

18.57 O propeno e o butano podem ser combinados pelo processo chamado de alquilação para formar um hidrocarboneto de cadeia linear usado em gasolina. Escreva uma equação química para a reação.

18.58 O composto $C_{16}H_{34}$ é um componente do óleo combustível que pode ser convertido em dois compostos a serem usados como gasolina. Os compostos têm fórmula C_nH_{2n+2} e C_nH_{2n} com o mesmo valor de *n* em ambos. Os compostos têm uma cadeia linear de átomos de carbono, sem ramificações. Escreva fórmulas estruturais possíveis para os dois compostos e nomeie-os.

Exercícios integrados

18.59 Classifique cada uma das reações seguintes como adição ou substituição e escreva a equação química: (a) cloro reage com metano quando exposto à luz; (b) bromo reage com eteno na ausência de luz.

18.60 Classifique cada uma das reações seguintes como adição ou substituição e escreva a equação química: (a) hidrogênio reage com 2-penteno na presença de um catalisador de níquel; (b) cloreto de hidrogênio reage com propeno.

18.61 A desidro-halogenação de halogenoalcanos para produzir alquenos é sempre feita em um solvente não aquoso, em geral etanol. Aponte duas razões para que água não possa ser usada como solvente dessa reação.

18.62 Veja a animação do mecanismo de adição a alquenos associado com a Fig. 18.9 no *site* deste livro. (a) Na adição de HCl a propeno, forma-se um intermediário. Ele é positivo ou negativo? Como a carga é eliminada? (b) Escreva um mecanismo em duas etapas para a reação.

18.63 Tochas de propano são usadas em pequenos consertos domésticos, mas os soldadores têm de usar acetileno (etino). (a) Escreva equações químicas para a combustão do propano e do etino. (b) Calcule a entalpia de combustão de cada gás por grama e por mol. (c) Use os dados da parte (b) para explicar porque os soldadores não usam tochas de propano.

18.64 Examine a reação entre o propeno e o hidrogênio. (a) Calcule a constante de equilíbrio em 298 K. (b) *K* aumenta ou diminui quando a temperatura aumenta?

18.65 Dê o nome sistemático dos compostos seguintes. Caso isômeros geométricos sejam possíveis, escreva os nome de cada um deles: (a) $CH_2=C(CH_3)_2$; (b) $CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$; (c) $HC\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$; (d) $CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3$; (e) [illegible]

18.66 Dê o nome sistemático dos compostos seguintes. Caso isômeros geométricos sejam possíveis, escreva os nomes de cada um deles: (a) $CH_3CH_2CH=CHCH_3$; (b) $CH_3C(CH_3)=CHCH_3$; (c) $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_3$; (d) $HC\equiv CCH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_3$; (e) $CH_3CH_2C\equiv CCH(CH_3)CH_2CH_3$.

18.67 (a) Examine a estrutura da decalina e determine sua fórmula química. (b) Que composto aromático produziria a decalina por hidrogenação completa? (c) Existem isômeros da decalina? Caso existam, escreva as estruturas de Lewis apropriadas.

18.68 Nomes assistemáticos de compostos orgânicos podem ainda ser encontrados na literatura química e nos catálogos de produtos químicos, portanto, é importante ter uma certa familiaridade com esses nomes e com as regras da IUPAC. Dê os nomes sistemáticos de (a) isobutano e (b) isopentano. (c) Formule uma regra para o uso do prefixo *iso*- e prediga a estrutura do iso-hexano.

18.69 (a) Que ângulos carbono-carbono são esperados no ciclo-propano? (b) Quais são as consequências de insistir em usar a hibridação sp^3 nos átomos de carbono do ciclo-propano? (c) Calcule a entalpia de combustão do ciclo-propano usando as Tabelas 7.7 e 7.8. A entalpia de combustão experimental do ciclo-propano é $-2{,}09\ MJ\cdot mol^{-1}$. Explique a diferença. (*Sugestão*: verifique como uma restrição dos ângulos de ligação pode afetar as energias das ligações.)

18.70 O cubano é um alcano diferente, no qual oito átomos de carbono nos vértices de um cubo são ligados aos átomos de carbono adjacentes segundo as arestas do cubo. (a) Escreva a fórmula química do cubano e desenhe sua estrutura. (b) Quais são os ângulos carbono-carbono esperados para o cubano? (c) Qual é a hibridação esperada para os átomos de carbono? (d) Alguns compostos derivados de cubano são bons explosivos. Escreva a equação química da combustão do cubano e calcule a entalpia de combustão a partir das entalpias de ligação das Tabelas 7.7 e 7.8. (e) A entalpia de combustão experimental do cubano é $-4{,}2\ MJ\cdot mol^{-1}$. Explique a diferença e explique o que torna o cubano um bom explosivo. (*Sugestão*: verifique como uma restrição dos ângulos de ligação pode afetar as energias das ligações.)

18.71 Em um experimento de combustão, 3,21 g de um hidrocarboneto formaram 4,48 g de água e 9,72 g de dióxido de carbono. Deduza sua fórmula empírica e diga qual é a classe mais provável do composto: um alcano, um alqueno ou um alquino. Explique seu raciocínio.

18.72 Em um experimento de combustão, 5,535 g de um hidrocarboneto formaram 6,750 g de água e 17,550 g de dióxido de carbono. Deduza sua fórmula empírica e diga qual é a classe mais provável do composto: um alcano, um alqueno ou um alquino. Explique seu raciocínio.

18.73 Os seguintes nomes de moléculas orgânicas estão incorretos. Desenhe as estruturas e escreva os nomes sistemáticos corretos de (a) 4-metil-3-propil-heptano; (b) 4,6-dimetil-octano; (c) 2,2-dimetil-4-propil-hexano; (d) 2,2-dimetil-3-etil-hexano.

18.74 Os átomos de hidrogênio de alcanos são substituídos por tratamento com halogênios. A bromação de quais dos seguintes compostos daria produtos monossubstituídos quirais: (a) etano; (b) propano; (c) butano; (d) pentano? Inclua em sua resposta os nomes dos compostos quirais que seriam formados.

18.75 Um hidrocarboneto de fórmula C_5H_{10} não reage com bromo na ausência de luz. Sob a ação da luz, porém, ele reage para dar C_5H_9Br. Qual é o nome do hidrocarboneto?

18.76 Um hidrocarboneto contém 90% em massa de carbono e 10% em massa de hidrogênio e tem massa molar $40\ g\cdot mol^{-1}$. Ele descora a água de bromo e 1,46 g do hidrocarboneto reagem com 1,60 L de hidrogênio (nas CNTP) na presença de um catalisador de níquel. Escreva a fórmula molecular do hidrocarboneto e as fórmulas estruturais de dois isômeros possíveis.

18.77 O composto 1-bromo-4-nitro-benzeno (*p*-bromo-nitro-benzeno) pode ser bromado. Qual é o produto principal esperado e por quê? Desenhe as estruturas de Lewis apropriadas para justificar a sua resposta.

18.78 Considere a nitração do composto.

Se a reação pode ser controlada de modo que um grupo NO_2 substitua um átomo de H da molécula, em que posição você esperaria encontrar o grupo nitro no produto?

18.79 (a) Desenhe a estrutura do hidrocarboneto 3,4,6-trimetil-1-hepteno. (b) Identifique (usando asteriscos) os átomos de carbono quirais da estrutura. (c) Essa molécula pode ter isômeros cis-trans?

18.80 O trinitro-tolueno, TNT, é um explosivo bem-conhecido. (a) Use sua estrutura para determinar o nome sistemático do TNT. (b) O TNT é fabricado pela nitração do tolueno (metil-benzeno) com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados. Explique por que esse isômero trissubstituído é o que se forma durante a nitração.

18.81 Um químico obteve o espectro de massas do 1,2-dicloro-4-etil-benzeno. Dê pelo menos quatro fragmentos possíveis e as massas em que você esperaria que eles ocorressem. O cloro tem dois isótopos naturais: ^{35}Cl, $34{,}969m_u$, 75,53% e ^{37}Cl, $36{,}966m_u$, 24,47%. A massa de ^1H é $1{,}0078m_u$. Veja a Técnica Principal 6, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.82 Como o espectro de massas do D_2O se compara ao descrito no texto para o H_2O? Veja a Técnica Principal 6, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.83 A ocorrência de isótopos de alguns elementos permite a fácil identificação de sua presença no espectro de massas de um composto. Por exemplo, o Br tem dois isótopos naturais com massas $79m_u$ e $81m_u$ e abundâncias relativas de 50,5% e 49,5%, respectivamente. Por que essa informação torna relativamente fácil a determinação do número de átomos de bromo de uma

molécula orgânica? Por exemplo, na bromação de um alcano, é possível que se formem alguns produtos com mais de um átomo de bromo. Veja a Técnica Principal 6, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.84 Um químico trata o tolueno (metil-benzeno) com cloro na presença de um catalisador de metal. Uma amostra da mistura de reação é injetada em uma unidade GC−MS (cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas). Um dos compostos separados pela cromatografia a gás dá espectro de massas com picos em $128m_u$, $126m_u$, $113m_u$, $111m_u$ e $91m_u$, dentre outros. O pico em $128m_u$ tem aproximadamente um terço do tamanho do pico em $126m_u$ e o pico em $113m_u$ é aproximadamente um terço do pico em $111m_u$. Qual é a composição provável desse composto e que fragmentos podem ser atribuídos a esses picos? Veja Técnica Principal 5, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.85 Polienos conjugados são hidrocarbonetos com ligações simples e duplas alternadas. Eles são comumente usados como corantes porque absorvem na faixa do visível. Duas dessas moléculas têm as fórmulas C_6H_8 e C_8H_{10}. Qual das duas tem o máximo de absorção em comprimento de onda maior? Justifique sua resposta. Veja Técnica Principal 2, que segue o Capítulo 3.

18.86 Quantos litros de hidrogênio, sob 1,00 atm e 298 K são necessários para hidrogenar completamente (a) 1,00 mol de ciclo-hexeno, C_6H_{10}; (b) 1,00 mol de benzeno, C_6H_6? (c) Estime a entalpia de reação de cada hidrogenação a partir das entalpias médias de ligação das Tabelas 7.7 e 7.8. (d) As estruturas de Lewis sugerem que a entalpia de hidrogenação do benzeno é igual a três vezes a do ciclo-hexeno. Seus cálculos confirmam esta afirmação? Explique as diferenças.

Ligações com a química

18.87 Um composto gasoso usado para fazer goma de mascar e pneus de automóvel foi analisado para a determinação de suas propriedades e toxidez.

(a) Quando 0,108 g do composto foi submetido à análise por combustão, 0,352 g de CO_2 e 0,109 g de H_2O foram produzidos. Qual é a fórmula empírica do composto?

(b) A massa molar do composto é 54,09 $g \cdot mol^{-1}$. Qual é fórmula molecular do composto?

(c) Desenhe as fórmulas estruturais de pelo menos seis isômeros estruturais possíveis do composto.

(d) Quando o composto é exposto ao gás hidrogênio sobre um catalisador, a massa molar do produto de hidrogenação é 58,12 $g \cdot mol^{-1}$. Qual dos isômeros da parte (c) essa informação ajuda a eliminar?

(e) O composto encheu um balão de 2,45 L em 25°C e 1,0 atm. Brometo de hidrogênio foi bombeado para o balão até que a pressão total atingisse 5,0 atm. A reação se completou porque o único produto era removido assim que formado. Após o término da reação o excesso de HBr no balão era de 2,0 atm. Qual é a fórmula molecular do produto?

(f) O produto de (e) tem três isômeros estruturais, dois dos quais são isômeros ópticos. Desenhe as fórmulas estruturais do composto original e de todos os isômeros formados. Coloque um asterisco em cada átomo de carbono quiral.

(g) Aplique um esquema de hibridação em cada um dos átomos de C do composto original.

(h) Escreva o nome do composto original.

TÉCNICA PRINCIPAL 6 Espectrometria de massas

Em espectroscopia, usamos uma rede de difração para separar fótons de luz segundo seus comprimentos de onda. Na *espectrometria de massas* usamos um campo magnético para separar os íons moleculares segundo suas massas. Essa técnica é um dos nossos métodos analíticos mais poderosos, porque dá informações quantitativas e quantitativas sobre a substância que está sendo analisada; pode ser feita em amostras muito pequenas e pode ser feita no campo, com unidades portáteis e leves. A espectrometria de massas é usada na determinação de abundâncias isotópicas (Seção B), na determinação da composição de ossos e outros tecidos do corpo, na análise do sangue de recém-nascidos para identificar doenças congênitas, na determinação de concentrações diminutas de fármacos na urina, e na determinação da estrutura do genoma humano.

Técnica

Encontramos um tipo clássico de espectrômetro de massas na Seção B. Outro tipo comum de espectrômetro de massas é o *espectrômetro de massas com ímã de alta intensidade* (Fig. 1). Em ambos os casos, o espectrômetro usa o grau da deflexão de partículas carregadas provocada por um campo magnético para determinar as massas relativas das partículas. Em um espectrômetro de massas a amostra é vaporizada e depois ionizada. Os íons resultantes são acelerados por um campo elétrico em um feixe fino que, ao passar entre um arranjo de ímãs, é defletido na direção de um detector. Quanto mais pesada a partícula, menos ela é defletida, e o grau de deflexão permite a determinação das massas relativas das partículas. Os resultados são apresentados como uma série de picos, com intensidades proporcionais ao número relativo de partículas com uma determinada massa.

O espectrômetro precisa primeiramente ser evacuado (isto é, todo o ar é retirado), para assegurar-se que não existem moléculas de gás capazes de colidir com os íons e defleti-los de modo imprevisível. Depois, a amostra é introduzida, na forma de vapor, na câmara de entrada de amostra e levada para a câmara de ionização. Nessa câmara, elétrons rápidos colidem violentamente com as moléculas do vapor. Quando um dos elétrons acelerados colide com uma molécula, o elétron impactante arranca outro elétron da molécula, deixando um cátion molecular. O íon molecular pode se dividir em dois ou mais fragmentos carregados. Os íons positivos – os íons moleculares originais (principais) e seus fragmentos – são acelerados para fora da câmara por um forte campo elétrico aplicado por uma série de grades metálicas. As velocidades alcançadas pelos íons dependem de suas massas: os íons leves alcançam velocidades maiores do que os mais pesados.

FIGURA 1 Um espectrômetro de massas com ímã de alta intensidade.

Os íons movem-se rapidamente e passam entre os polos de um eletroímã. O campo magnético encurva as trajetórias dos íons por um ângulo que depende das velocidades e da intensidade do campo. No espectrômetro de massas com ímã de alta intensidade, o campo magnético mantém-se constante, mas a intensidade do campo elétrico varia, de modo a acelerar os íons moleculares em diferentes velocidades. Em uma determinada intensidade de campo elétrico, somente os íons de uma determinada massa alcançam o detector. Os íons com massas diferentes colidem com as paredes da câmara. A variação da intensidade do campo elétrico produz um *espectro de massas*, um gráfico do sinal do detector contra a intensidade do campo elétrico. As posições dos picos no espectro de massas dão as razões carga-massa dos íons. Se todos os íons tiverem carga +1, os picos darão as razões entre as massas. As alturas relativas dos picos indicam as proporções de íons de várias massas.

Análise de um espectro de massas

Se a amostra é formada por átomos de um elemento, o espectro de massas dá a distribuição isotópica da amostra, como na Fig. B.6. As massas molares relativas dos isótopos podem ser determinadas por comparação com átomos de carbono-12. Se a amostra é um composto, a fórmula e a estrutura desse composto podem ser determinadas pela análise dos fragmentos. Por exemplo, os íons +1 que o CH_4 poderia produzir são CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+, C^+ e H^+. Algumas das partículas que atingem o detector são produzidas pela perda de um elétron da molécula (por exemplo, para produzir CH_4^+ a partir do metano):

$$\text{Molécula} + e^- \longrightarrow \text{molécula}^+ + 2\,e^-$$

A massa desse íon particular, o *íon molecular*, é chamada de *massa do íon molecular*. A massa do íon molecular é essencialmente a massa molecular do composto. Entretanto, se o feixe de elétrons move-se a uma velocidade muito alta, somente fragmentos da molécula podem sobreviver. Alguns dos fragmentos são quase sempre produzidos, mas outras informações devem ser usadas para ajudar a interpretação. Por exemplo, uma amostra de um composto conhecido pode ser analisada e os dois espectros comparados para procurar fragmentos semelhantes. Outra técnica é fazer a amostra passar primeiro por um cromatógrafo a gás (veja Técnica Principal 4). O cromatograma permite a comparação com um grande número de compostos possíveis e o espectro de massas verifica a identificação.

A identificação de uma estrutura molecular a partir de um espectro de massas requer um bom trabalho químico de detetive. Vamos ver como isso é feito tentando identificar um composto simples, que produziu o espectro de massas resumi-

Espectro de massas de um composto desconhecido

*m/e**	Intensidade do pico relativa ao pico mais intenso (percentagem)
1	< 0,1
16	1,0
17	21,0
18	100,0
19	0,08
20	0,22

**m/e* é a notação convencional para a razão massa/carga dos íons moleculares, com a massa sendo um múltiplo da constante de massa atômica m_u e a carga, um múltiplo da carga fundamental *e*.

do na tabela. A massa do íon molecular é 18, 19 ou 20. Se a massa do íon molecular for 20, o composto poderia ser HF. No entanto, o flúor tem apenas um isótopo estável, o flúor-19, de modo que não poderíamos explicar os picos intensos em 17 e 18. Devido às abundâncias muito pequenas dos picos 19 e 20, poderíamos também imaginar que eles correspondessem aos isótopos menos abundantes de um ou mais elementos do composto. Poderíamos concluir que a massa precursora é 18 e que o composto é provavelmente água. Os picos em 19 e 20 seriam devidos à massa de íons moleculares contendo isótopos naturais, como o oxigênio-18 e o deutério. O pico em 17 representaria o fragmento OH^+, o pico em 16 seria o íon O^+, e o pico em 1 corresponderia aos poucos íons H^+ que se formam no processo de ionização.

Um trabalho de detetive mais completo é necessário para analisar biomoléculas grandes e fármacos. No entanto, a fragmentação geralmente segue padrões previsíveis e um composto pode ser identificado pela comparação de seu espectro de massas com os de outros compostos conhecidos que têm estruturas semelhantes. No espectro mostrado na Fig. 2, vemos uma amostra do sangue de um recém-nascido. A pequena gota de sangue foi analisada para determinar se a criança tem fenilcetonúria. A presença do composto fenil-alanina é uma indicação positiva dessa condição. Fenil-alanina "marcada" com um isótopo radioativo é injetada juntamente com a amostra para

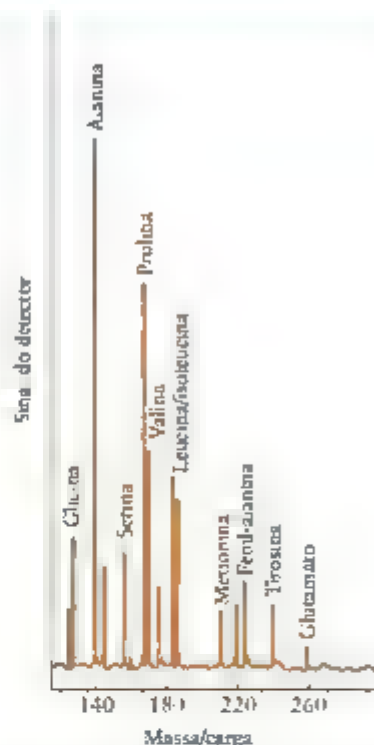



FIGURA 2 Os dois picos da fenil-alanina incluem o marcador radioativo (o pico à direita) e a fenil-alanina do sangue (o pico $5m_u$ unidades de massa à esquerda). A presença do último pico permite a identificação positiva do composto químico.

identificar a massa do íon molecular. O composto radioativo é 5 unidades de massa atômica ($5m_u$) mais pesado do que a fenil-alanina e aparece no espectro $5m_u$ acima do pico do íon molecular dela, permitindo, desse modo, a identificação positiva da substância.

Exercícios relacionados: 18.81 – 18.84.

TABELA 19.1 Grupos funcionais comuns

Grupo	Classe de compostos	Grupo	Classe de compostos
—X	halogeneto (X = F, Cl, Br ou I)	—COOH	ácido carboxílico
—OH	álcool, fenol	—COOR	éster
—O—	éter	—N<	amina
—CHO	aldeído	—CO—N<	amida
—CO—	cetona		

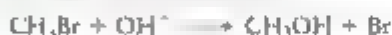
nais. A Tabela 19.1 lista alguns dos grupos funcionais mais comuns. As ligações carbono-carbono duplas e triplas foram vistas no Capítulo 18. Nas próximas oito seções, veremos outros grupos funcionais importantes, suas propriedades químicas características e alguns mecanismos que as explicam.

19.1 Halogenoalcanos

Os **halogenoalcanos** (também chamados de halogenetos de alquila) são alcanos em que pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído por um átomo de halogênio. Embora tenham usos importantes, muitos halogenoalcanos são altamente tóxicos e são uma ameaça ao meio ambiente. O halogenoalcano 1,2-dicloro-1-fluoro-etano, $CHClFCH_2Cl$, é um exemplo de um cloro-fluoro-carboneto (CFC), um dos compostos considerados responsáveis pela diminuição da camada de ozônio (veja o Quadro 14.3). Muitos pesticidas são compostos aromáticos com vários átomos de halogênio.

1 Cloro-metano, CH_3Cl

As ligações carbono-halogênio são polares (1). O carbono ao qual se liga o halogênio é parcialmente positivo, o que o torna suscetível a reações de **substituição nucleofílica**, nas quais um nucleófilo substitui o átomo de halogênio. Um **nucleófilo** é um reagente que busca centros de carga positiva em uma molécula. Dois exemplos são o íon hidróxido, OH^-, e a molécula de água, H_2O. Em ambos os casos, um par isolado de elétrons no átomo de oxigênio é atraído por regiões de carga parcial positiva. A água age como nucleófilo nas reações de hidrólise, isto é, nas reações em que uma ligação carbono-elemento é substituída por uma ligação carbono-oxigênio. Por exemplo, o bromo-metano sofre hidrólise em água para dar metanol e íon brometo:

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

Os halogenoalcanos são alcanos em que pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído por um átomo de halogênio. Eles sofrem reações de substituição nucleofílica.

19.2 Álcoois

FIGURA 19.1 Distribuição da carga em uma molécula de etanol. A cor vermelha representa a região de carga parcial negativa e a cor azul, as regiões de carga parcial positiva. Como a molécula é polar e forma ligações hidrogênio, ela é muito solúvel em água.

O **grupo hidroxila**, –OH, é um grupo –OH que se liga por covalência a um átomo de carbono. Um **álcool** é um composto orgânico que contém um grupo hidroxila que não está diretamente ligado a um anel de benzeno ou a um grupo >C=O. Um dos compostos orgânicos mais conhecidos é o etanol, CH_3CH_2OH, também chamado de *álcool etílico* ou *álcool de cereais*. Os álcoois podem perder o próton da hidroxila em certos solventes (Fig. 19.1), mas suas bases conjugadas são tão fortes que eles não são ácidos em água.

Existem três maneiras de nomear os álcoois e você deve se familiarizar com todas.

- Adicione o sufixo *-ol* à raiz do hidrocarboneto precursor, como em metanol e etanol. Quando a localização do grupo –OH tem de ser especificada (para evitar ambiguidade), escreve-se o número do átomo de carbono ao qual ele está ligado, como em 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, e 2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$.
- Nomeie o hidrocarboneto precursor como um grupo e adicione a palavra álcool. Como em álcool metílico, CH_3OH, e do álcool etílico, CH_3CH_2OH.
- Nomeie o grupo –OH como um substituinte. Neste caso, usa-se o prefixo *hidróxi*, como em 2-hidróxi-butano para $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$.

O 2-propanol também é conhecido pelo seu nome comum, álcool isopropílico.

Usaremos normalmente o primeiro desses três procedimentos.

Os álcoois são divididos em três classes, de acordo com o número de grupos orgânicos ligados ao átomo de carbono que contém o grupo –OH

Tipo do álcool	Estrutura	Exemplo
primário	RCH_2—OH	etanol CH_3CH_2OH
secundário	R_2CH—OH	2-butanol $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$
terciário	R_3C—OH	2-metil-2-propanol $(CH_3)_3COH$

Cada R representa um grupo orgânico, como metila ou etila; eles não precisam ser iguais.

O metanol é, em geral, preparado industrialmente a partir do gás de síntese (Seção 15.3):

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{catalisador, 250°C, 50-100 atm}} CH_3OH(g)$$

O catalisador é uma mistura de cobre, óxido de zinco e óxido de crômio(III). O etanol é produzido em grande quantidade em todo o mundo pela fermentação de carboidratos. Ele é também preparado pela hidratação do eteno em uma reação de adição:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{catalisador, 300°C}} CH_3CH_2OH(g)$$

O catalisador é o ácido fosfórico. A síntese dos álcoois em laboratório é feita pela substituição nucleofílica de halogenoalcanos.

O etilenoglicol, ou 1,2-etanodiol, $HOCH_2CH_2OH$ (2) é um exemplo de um diol, um composto com dois grupos hidroxila. O etilenoglicol é um dos componentes dos anticongelantes e é usado, também, na fabricação de fibras sintéticas.

Os álcoois com massas moleculares pequenas são líquidos; os álcoois têm pressão de vapor muito mais baixa do que os hidrocarbonetos de massa molecular aproximadamente igual. Por exemplo, o etanol é líquido na temperatura ambiente, mas o butano, que tem massa molecular maior, é um gás. A volatilidade relativamente baixa dos álcoois é uma manifestação da força das ligações hidrogênio. A capacidade de formação de ligações hidrogênio também explica a solubilidade em água dos álcoois de massas moleculares baixas.

As fórmulas dos álcoois são derivadas da água pela substituição de um dos átomos de hidrogênio por um grupo orgânico. Como a água, os álcoois formam ligações hidrogênio intermoleculares.

Os nomes comuns do 2-metil-2-propanol são butanol *terciário* e álcool butílico *terciário* (comumente abreviados para *terc*-butanol e álcool *terc*-butílico, ou, ainda *t*-butanol e álcool *t*-butílico).

2 Etanodiol, $HOCH_2CH_2OH$

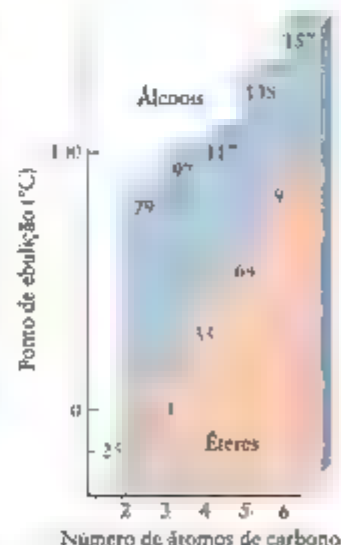
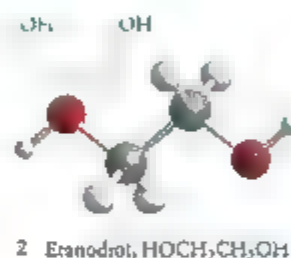
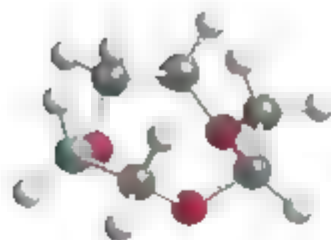
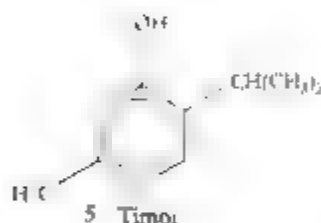
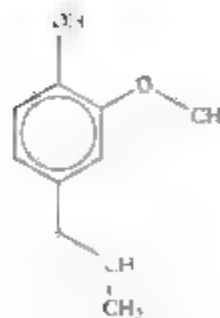



FIGURA 19.2 Os pontos de ebulição dos éteres são menores do que os dos álcoois isômeros, porque ocorre ligação hidrogênio nos álcoois, mas não nos éteres. As moléculas aqui representadas não são ramificadas.

19.3 Éteres

Um éter é um composto orgânico de fórmula R–O–R, em que R é um grupo alquila (os dois grupos R não precisam ser iguais). Podemos pensar em um éter como uma molécula HOH em que ambos os átomos de H foram substituídos por grupos alquila:

H—O—H	CH_3CH_2—O—H	CH_3CH_2—O—CH_2CH_3
Água	Etanol (um álcool)	Dietil-éter (um éter)

Os éteres são mais voláteis do que os álcoois de mesma massa molecular, porque eles não formam ligações hidrogênio uns com os outros (Fig. 19.2). Eles são também menos solú-

3 Um éter coroa

veis em água, porque têm menor capacidade de formar ligações hidrogênio com as moléculas de água.

Como os éteres não são muito reativos e têm baixa polaridade molecular, eles são solventes úteis de outros compostos orgânicos. No entanto, os éteres são inflamáveis. O dietil-éter se inflama facilmente e deve ser usado com muito cuidado.

Os éteres cíclicos (éteres em forma de anel) com unidades $-CH_2CH_2-O-$ alternadas são chamados de **éteres coroa**, devido à forma semelhante a uma coroa que as moléculas assumem (3). Os éteres coroa ligam-se fortemente a alguns cátions de metal. Por exemplo, um determinado éter coroa encaixa K^+ efetivamente, com os átomos de oxigênio apontando para o íon K^+ no interior do complexo e uma cadeia de hidrocarboneto envolvendo o complexo. Assim, o éter coroa funciona como um tipo de "cavalo de Troia" para os íons K^+, que, nesta forma, tornam-se solúveis em solventes não polares. O permanganato de potássio, por exemplo, dissolve-se facilmente em benzeno quando um éter coroa com seis átomos O é adicionado. A solução resultante pode ser usada para fazer reações de oxidação em solventes orgânicos.

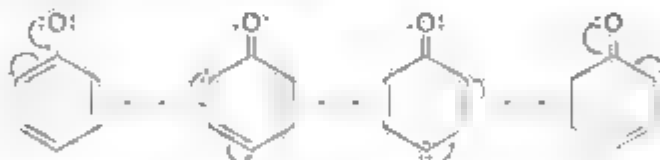
Os éteres não são muito reativos. Eles são mais voláteis do que os álcoois com massas moleculares semelhantes porque suas moléculas não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras. Os éteres coroa têm estruturas que podem englobar íons e dissolvê-los em solventes não polares.

4
Fenol, C_6H_5OH

19.4 Fenóis

Em um fenol, o grupo hidroxila liga-se diretamente a um anel aromático. O composto principal da série, o próprio fenol, C_6H_5OH (4), é um sólido molecular branco e cristalino. Ele era obtido por destilação do alcatrão de hulha, mas atualmente é sintetizado a partir do benzeno. Muitos fenóis substituídos ocorrem na natureza, alguns sendo responsáveis pelas fragrâncias de plantas. Eles são, com frequência, componentes dos *óleos essenciais*, óleos obtidos por destilação de flores ou folhas. O timol (5), por exemplo, é o ingrediente ativo do orégano e o eugenol (6) é o principal responsável pelo odor e o sabor do óleo de cravo.

5 Timol

Os fenóis diferem dos álcoois por serem ácidos fracos. Como vimos na ressonância do fenol (Seção 18.8), a ressonância do ânion

deslocaliza a carga negativa da base conjugada do fenol e estabiliza o ânion. Como resultado, o ânion $C_6H_5O^-$ é uma base conjugada mais fraca do que as bases dos álcoois, como o $C_2H_5O^-$ do etanol, o *íon etóxido*. Consequentemente, o fenol, C_6H_5OH, é um ácido mais forte do que o etanol, CH_3CH_2OH, e os fenóis, que são insolúveis em água, dissolvem-se em soluções básicas. Entretanto, até mesmo um grupo $-CH_2-$ pode isolar o átomo de O do anel benzeno e o fenil-metanol, $C_6H_5CH_2OH$ (álcool benzílico, 7), é um álcool, não um fenol.

6 Eugenol

Os fenóis são ácidos fracos, como resultado da deslocalização e estabilização da base conjugada.

19.5 Aldeídos e cetonas

O **grupo carbonila**, $>C=O$, ocorre em duas famílias de compostos intimamente relacionadas:

Os aldeídos são compostos de fórmula $R-C(=O)H$

As cetonas são compostos de fórmula $R-C(=O)R$

7 Álcool benzílico
fenil-metanol, $C_6H_5CH_2OH$

8 Benzaldeído, C_6H_5CHO

9 Cinamaldeído

10 Vanilina

Em um aldeído, o grupo carbonila está sempre na extremidade da cadeia de carbonos, mas nas cetonas está em qualquer outra posição. Os grupos R podem ser alifáticos ou aromáticos e os dois grupos R de uma cetona não precisam ser iguais. Nas formas estruturais condensadas, o grupo carbonila de uma cetona é escrito –CO–, como em CH_3COCH_3, propanona (acetona), um solvente comum de laboratório. O grupo carbonila dos aldeídos é normalmente escrito –CHO, como em HCHO (formaldeído), o aldeído mais simples. O *formol* (formalina), o líquido usado para preservar espécimes biológicos, é uma solução de formaldeído em água. A fumaça da madeira contém formaldeído e o efeito destrutivo do formaldeído em bactérias é uma razão pela qual defumar a comida ajuda a conservá-la.

Os nomes sistemáticos dos aldeídos são obtidos pela substituição da terminação –o por *-al*, como em metanal, para HCHO (formaldeído), e etanal, para CH_3CHO (acetaldeído). Note que o átomo de carbono do grupo carbonila é incluído na contagem dos átomos de carbono quando se determina o alcano precursor formal do aldeído. As cetonas recebem o sufixo *-ona*, como em propanona, CH_3COCH_3 (acetona). Para evitar ambigüidades, um número é usado para designar o átomo de carbono que está ligado ao oxigênio. Assim, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ é a 2-pentanona e $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ é a 3-pentanona.

Os aldeídos ocorrem naturalmente em óleos essenciais e contribuem para os sabores das frutas e os odores das plantas. O benzaldeído, C_6H_5CHO (8), contribui para o aroma característico de cerejas e amêndoas. O cinamaldeído (9) é encontrado na canela e os extratos de baunilha contêm a vanilina (10), que ocorre no óleo de baunilha. As cetonas também podem ser perfumadas. Por exemplo, a carvona (Seção 18.1) faz parte do óleo essencial da hortelã.

O formaldeído é preparado industrialmente (para a manufatura de resinas fenol-formaldeído) por oxidação catalítica do metanol.

$$2\,CH_3OH(g) + O_2(g) \xrightarrow{600°C,\ Ag} 2\,HCHO(g) + 2\,H_2O(g)$$

A oxidação posterior do produto a ácido carboxílico (Seção 19.6) é evitada pelo uso de um oxidante suave. Existe menor risco de oxidação posterior no caso das cetonas do que no caso dos aldeídos, porque uma ligação C–C teria de se quebrar para que um ácido carboxílico se formasse.

A oxidação de álcoois secundários com dicromato produz cetonas em bom rendimento, com pouca oxidação adicional. Por exemplo, $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ pode ser oxidado a $CH_3CH_2COCH_3$. A diferença entre a facilidade de oxidação dos aldeídos e das cetonas é usada para distingui-los. Os aldeídos reduzem íons prata para formar um espelho de prata (uma cobertura de prata em tubos de ensaio) com o *reagente de Tollens*, uma solução de íons Ag^+ em amônia e água (Fig. 19.3):

Aldeídos: $CH_3CH_2CHO + Ag^+$ (no reagente de Tollens) dá CH_3CH_2COOH e Ag(s)
Cetonas: $CH_3COCH_3 + Ag^+$ (no reagente de Tollens) não reage

Os aldeídos e as cetonas podem ser preparados pela oxidação de álcoois. Os aldeídos são redutores, as cetonas não.

19.6 Ácidos carboxílicos

O grupo carboxila, –C(=O)OH, normalmente abreviado –COOH, é o grupo funcional dos **ácidos carboxílicos**, que são ácidos fracos, cuja fórmula é R–COOH. As forças dos ácidos estão relacionadas a suas estruturas, como vimos na Seção 11.10. O ácido carboxílico mais simples é o ácido fórmico, HCOOH, o ácido venenoso das formigas. Outro ácido carboxílico comum é o ácido acético, CH_3COOH, o ácido do vinagre. Ele se forma quando o etanol do vinho é oxidado pelo ar:

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}OH + H_2O$$

FIGURA 19.3 Um aldeído (à esquerda) produz um espelho de prata com o reagente de Tollens, o que não acontece com as cetonas (à direita).

Os ácidos carboxílicos são nomeados sistematicamente pela substituição do –o final do hidrocarboneto precursor formal pelo sufixo *-oico*, com a palavra *ácido* precedendo o nome. O átomo de carbono do grupo carboxila é incluído na contagem dos átomos para

determinar o hidrocarboneto precursor. Assim, o ácido fórmico é formalmente o ácido metanoico e o ácido acético é o ácido etanoico.

Os ácidos carboxílicos podem ser preparados pela oxidação dos álcoois primários e dos aldeídos com oxidantes fortes, como o permanganato de potássio em água em meio ácido. Em alguns casos, um grupo alquila pode ser oxidado diretamente a um grupo carboxila. Esse processo é muito importante industrialmente.

Os ácidos carboxílicos têm um grupo –OH ligado a um grupo carbonila para formar o grupo carboxila, –COOH.

19.7 Ésteres

$O-CH_2CH_3$

11 Acetato de etila, $CH_3COOCH_2CH_3$

O produto da reação entre um ácido carboxílico e um álcool é chamado de **éster** (11). O ácido acético e o etanol, por exemplo, reagem quando aquecidos em cerca de 100°C na presença de um ácido forte. Os produtos dessa **esterificação** são acetato de etila e água:

$$H_3C-C(=O)-OH + H-O-CH_2CH_3 \longrightarrow H_3C-C(=O)-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

Muitos ésteres têm odores agradáveis e contribuem para os sabores das frutas. Por exemplo, o acetato de benzila, $CH_3COOCH_2C_6H_5$, é um componente ativo do óleo de jasmim. Outros ésteres de ocorrência natural incluem gorduras e óleos. Por exemplo, a gordura animal triestearina (12), que é um componente da gordura de boi, é um éster formado pelo glicerol e o ácido esteárico.

CH_2O / CH_2O / CH_2O

12 Triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$

A formação de ésteres é um exemplo de **reação de condensação**, na qual duas moléculas se combinam para formar outra maior, com eliminação de uma molécula pequena (Fig. 19.4). A reação é catalisada por uma pequena quantidade de um ácido forte como o ácido sulfúrico, por exemplo. Na esterificação de um ácido carboxílico por um álcool, a molécula eliminada é H_2O.

FIGURA 19.4 Em uma reação de condensação, duas moléculas se ligam, como resultado da eliminação de dois átomos ou grupos (as esferas alaranjadas e amarelas) na forma de uma molécula pequena.

As reações de condensação dão uma solução para um problema que ocorre na hidrogenação de óleos (Seção 18.6). Durante a hidrogenação, as ligações duplas remanescentes se isomerizam de sua forma natural cis à forma trans. Essas gorduras, que são chamadas de "gorduras trans", podem contribuir para problemas de saúde, como a arteriosclerose. A *transesterificação* é uma técnica em que enzimas são usadas para promover a troca de longas cadeias de ácidos carboxílicos de uma posição de um álcool para outra em um ácido carboxílico (veja a Seção 9.9). A gordura resultante tem o ponto de fusão mais elevado que é desejado e também é insaturada e não tem ligações trans. O novo processo também reduz a necessidade de estruar a água e não utiliza solventes tóxicos ou inflamáveis.

Teste 19.1A (a) Escreva a fórmula estrutural condensada e o nome do éster formado na reação entre o ácido propanoico, CH_3CH_2COOH, e o metanol, CH_3OH. (b) Escreva as fórmulas estruturais condensadas do ácido e do álcool que reagem para formar o etanoato de pentila, $CH_3COOC_5H_{11}$, que contribui para o sabor das bananas.

[*Resposta:* (a) $CH_3CH_2COOCH_3$, propanoato de metila; (b) CH_3COOH e $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$]

Teste 19.1B (a) Escreva a fórmula estrutural condensada do éster formado na reação entre o ácido fórmico, HCOOH, e o etanol, CH_3CH_2OH. (b) Escreva as fórmulas estruturais condensadas do ácido e do álcool que reagem para formar o butanoato de metila, $CH_3(CH_2)_2COOCH_3$, que contribui para o sabor das maçãs.

Os álcoois condensam com os ácidos carboxílicos para formar ésteres.

19.8 Aminas, aminoácidos e amidas

Uma amina é um composto cuja fórmula deriva-se formalmente de NH_3 pela substituição de átomos de H por grupos orgânicos. As aminas são classificadas como primárias, secundárias ou terciárias, de acordo com o número de grupos R ligados ao átomo de nitrogênio:

Tipo de amina	Estrutura	Exemplo
primária	RNH_2	metilamina, CH_3NH_2
secundária	R_2NH	dimetilamina, $(CH_3)_2NH$
terciária	R_3N	trimetilamina, $(CH_3)_3N$

Cada R representa um grupo orgânico, como metila ou etila, e eles não precisam ser iguais. Nos três casos, o átomo de nitrogênio tem hibridação sp^3, com um par isolado de elétrons e três ligações σ. Um íon *quaternário de amônio* é um íon tetraédrico de fórmula R_4N^+, em que até três dos grupos R (que podem ser todos diferentes) podem ser substituídos por átomos de H. Por exemplo, o íon tetrametilamônio, $(CH_3)_4N^+$, e o íon trimetilamônio, $(CH_3)_3NH^+$, são íons quaternários de amônio. O **grupo amino**, o grupo funcional das aminas, é $-NH_2$.

As aminas estão muito espalhadas na natureza. Muitas delas têm um odor pungente e muitas vezes desagradável. Como as proteínas são polímeros orgânicos que contêm nitrogênio, ocorrem aminas nos restos da decomposição da matéria viva que, juntamente com certos compostos de enxofre, são responsáveis pelo odor da carne podre. Os nomes comuns de duas diaminas — putrescina, $NH_2(CH_2)_4NH_2$, e cadaverina, $NH_2(CH_2)_5NH_2$ — falam por si mesmos. Como a amônia, as aminas são bases fracas (Seção 11.7), mas os íons quaternários de amônio com pelo menos um átomo de H ligado ao átomo N são, em geral, ácidos.

Um **aminoácido** é um ácido carboxílico que contém um grupo amino e um grupo carboxila. O exemplo mais simples é a glicina, NH_2CH_2COOH (13). Observe que um aminoácido tem um grupo básico ($-NH_2$) e um grupo ácido ($-COOH$) na mesma molécula. Em soluções em água, em pH próximo a 7, os aminoácidos estão na forma de um íon duplo (zwitteríon), como $^+H_3NCH_2CO_2^-$, no qual o grupo amino está protonado e o grupo carboxila, desprotonado. Os aminoácidos podem adotar quatro formas possíveis, que diferem na extensão da protonação dos dois grupos funcionais. Em soluções muito ácidas, a alanina existe como $^+H_3NCH(CH_3)COOH$, mas a adição de base remove inicialmente o próton do átomo de N, deixando $NH_2CH(CH_3)COOH$ (principalmente na forma de íon duplo) e, depois, elimina o próton do ácido carboxílico para formar $NH_2CH(CH_3)CO_2^-$. A concentração dessas espécies pode ser calculada pelos mesmos métodos usados para os ácidos polipróticos na Seção 11.16. A Figura 19.5 mostra como as concentrações das espécies da alanina em solução variam com o pH. Observe que a forma molecular da alanina quase não existe em nenhum pH. Sua concentração teve de ser multiplicada por um fator de 100 milhões para que fosse visível no gráfico.

13 Glicina, NH_2CH_2COOH

Os aminoácidos mais importantes são os α-aminoácidos, nos quais o grupo $-NH_2$ liga-se ao átomo de carbono vizinho ao grupo carboxila, como na glicina. Entretanto, outros tipos de aminoácidos são comuns e têm papel biológico importante. Por exemplo, o γ-aminoácido $NH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ é o neurotransmissor GABA.

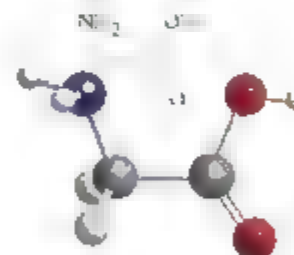
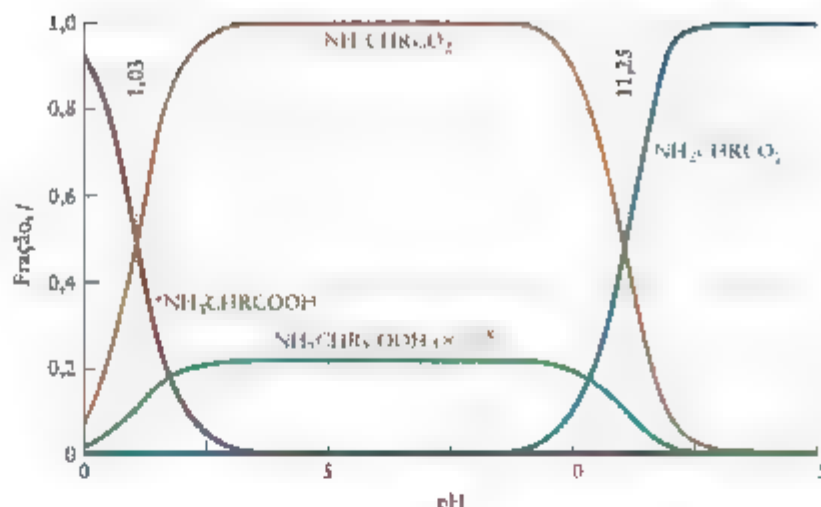
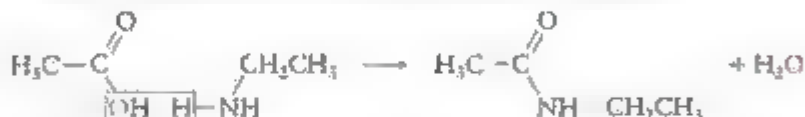



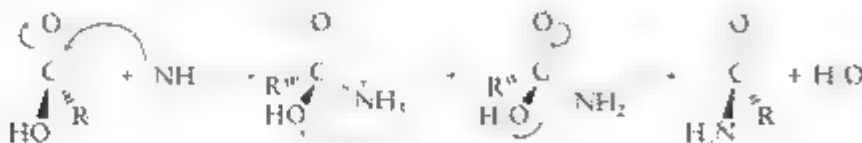
FIGURA 19.5 Composição fracionária de uma solução de alanina, um aminoácido típico, em função do pH. Observe que a concentração da forma molecular é extremamente baixa em todos os valores de pH e teve de ser multiplicada por um fator de 10^{5} para tornar-se visível no gráfico. Os aminoácidos estão presentes quase que exclusivamente na forma iônica em água.

Como os álcoois, as aminas condensam com ácidos carboxílicos:

$$H_3C{-}C(=O){-}OH + H{-}NH{-}CH_2CH_3 \longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}NH{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

O produto é uma **amida**. Quando o reagente é uma amina primária, RNH_2, o produto é uma molécula de fórmula R–(CO)–NHR.

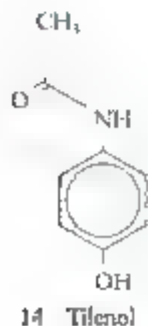
O mecanismo da formação da amida esclarece as propriedades dos ácidos carboxílicos e aminas. À primeira vista, poderíamos esperar que a amina agisse como uma base e aceitasse um próton do ácido carboxílico. De fato, isso acontece e forma-se um sal quaternário de amônio quando os reagentes são misturados na ausência de solvente. Por exemplo,

$$CH_3COOH + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3CO_2^{-} + CH_3NH_3^{+}$$

No entanto, com aquecimento até cerca de 200°C, ocorre uma reação termodinamicamente mais favorável. A transferência do próton é revertida e a amina age como nucleófilo, atacando o átomo de carbono do grupo carboxila. Um exemplo desse processo é a condensação de amônia com um ácido carboxílico:

$$RC(=O)OH + NH_3 \longrightarrow R{-}C(O^{-})(OH){-}NH_3^{+} \longrightarrow R{-}C(OH)(OH){-}NH_2 \longrightarrow RC(=O)NH_2 + H_2O$$

A seta vermelha da segunda estrutura mostra a migração de um próton.

Um exemplo de amida familiar é o fármaco analgésico vendido como Tilenol (**14**). Veremos outro importante exemplo quando examinarmos o polímero conhecido como náilon, na Seção 19.10. Muitas amidas têm ligações N–H que podem tomar parte em ligações hidrogênio, de modo que as forças intermoleculares entre suas moléculas são relativamente fortes.

14 Tilenol

Teste 19.2A Diga qual dos dois, um éster ou uma amina primária de mesma massa molecular, tem o maior ponto de ebulição e explique por quê.

[***Resposta:*** A amina, que pode formar ligações hidrogênio com o grupo $-NH_2$. O éster não pode formar ligações hidrogênio quando puro.]

Teste 19.2B Quais são os esquemas de hibridação dos átomos de C e de N na formamida, $HCONH_2$?

CAIXA DE FERRAMENTAS 19.1 Como nomear compostos com grupos funcionais

BASE CONCEITUAL

Em geral, os nomes dos compostos que contêm grupos funcionais seguem as mesmas convenções e o sistema de numeração usados para os nomes dos hidrocarbonetos (Caixa de Ferramentas 18.1), com a terminação do nome alterada para indicar o grupo funcional. A intenção, aqui como lá, é ser sucinto sem ser ambíguo.

PROCEDIMENTO

O grupo funcional tem prioridade sobre substituintes hidrocarbonetos na numeração das cadeias.

Álcoois

Para formar o nome sistemático, identifique o hidrocarboneto principal e substitua o final *–o* por *–ol*. A localização do grupo hidroxila é dada pela numeração dos átomos de carbono do esqueleto, começando pela extremidade da cadeia que der o número menor para o carbono ligado ao grupo –OH. Quando –OH é nomeado como substituinte, ele é chamado de *hidróxi*. Por exemplo, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ é o 2-pentanol ou hidróxi-pentano.

Aldeídos e cetonas

No caso dos aldeídos, identifique o hidrocarboneto precursor. Inclua o C do –CHO na contagem dos átomos de carbono. Mude o final –o do hidrocarboneto para *–al*. O grupo –CHO só pode estar na extremidade da cadeia de carbonos e tem prioridade de numeração sobre outros grupos. No caso das cetonas, mude o final –o do hidrocarboneto principal para *–ona* e numere a cadeia de modo a dar ao grupo carbonila o menor número possível. Assim, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ é a 2-pentanona.

Ácidos carboxílicos

Mude a terminação –o do hidrocarboneto precursor para *–oico* e adicione a palavra *ácido* antes do nome. Para identificar o hidrocarboneto precursor, inclua o átomo de carbono do grupo –COOH ao contar os átomos de carbono. Assim, $CH_3CH_2CH_2COOH$ é o ácido butanoico.

Ésteres

Mude o *–anol* do álcool para *–ila* e o *–oico* do ácido para *–oato*. Assim, CH_3COOCH_3 (formado pelo metan*ol* e o *ácido* etan*oico*) é etanoato de metila.

Aminas

As aminas são nomeadas sistematicamente especificando-se os grupos ligados ao átomo de nitrogênio em ordem alfabética, seguidos pelo sufixo *-amina*. As aminas com dois grupos amino são chamadas de *diaminas*. O grupo $-NH_2$ é chamado *-amino* quando ele é um substituinte. Assim, $(CH_3CH_2)_2CH_3N$ é a trietilamina e $CH_3CH(NH_2)CH_3$ é o 2-aminopropano.

Halogenetos

Nomeie o átomo de halogênio como um substituinte, como em 2-cloro-butano, $CH_3CHClCH_2CH_3$.

Estas regras estão ilustradas no Exemplo 19.1.

EXEMPLO 19.1

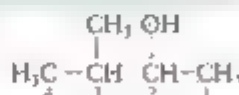
Nomear compostos com grupos funcionais

Nomeie os compostos (a) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$, (b) $CH_3CHClCH_2COCH_3$, e (c) $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$.

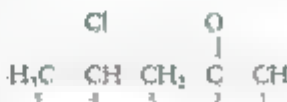
PLANEJE Siga os procedimentos da Caixa de Ferramentas 19.1.

RESOLVA

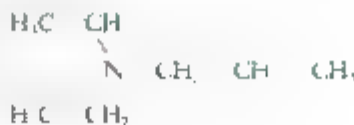
(a) Determinamos o número de átomos de carbono na cadeia mais longa e mudamos a terminação do nome daquela cadeia para *-ol*:

```
       CH3  OH
       |    |
H3C — CH — CH — CH3
 4     3    2    1
```

O álcool é o 3-metil-2-butanol.

(b) O composto é uma cetona e um halogenoalcano. Identifique a cadeia de hidrocarboneto e numere de modo a dar ao grupo cetona o menor número. A cadeia tem cinco carbonos, o grupo cetona está no segundo carbono a partir de uma das extremidades e o átomo de cloro está no quarto carbono:

```
      Cl         O
      |          ||
H3C — CH — CH2 — C — CH3
 5    4    3     2    1
```

O composto é a 4-cloro-2-pentanona.

(c) O composto $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$ tem dois grupos etila e um grupo propila ligados a um átomo de nitrogênio. Dê aos grupos etila o prefixo *di-* para indicar que existem dois deles e liste os grupos em ordem alfabética.

```
H3C — CH2
         \
          N — CH2 — CH2 — CH3
         /
H3C — CH2
```

O composto é a dietil-propilamina.

Continua →

Teste 19.3A Nomeie (a) $CH_3CH(CH_2CH_2OH)CH_3$; (b) $CH_3CH(CHO)CH_2CH_3$; (c) $(C_6H_5)_3N$.

[*Resposta:* (a) 3-metil-1-butanol; (b) 2-metil-butanal; (c) trifenilamina]

Teste 19.3B Nomeie (a) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2NHCH_3$.

As aminas são derivadas formalmente da amônia pela substituição de átomos de hidrogênio por grupos orgânicos. As amidas resultam da condensação de aminas com ácidos carboxílicos. As aminas e as amidas participam de ligações hidrogênio.

IMPACTO SOBRE A TECNOLOGIA

As cadeias de átomos de carbono de compostos orgânicos podem chegar a comprimentos muito grandes e dar origem a *macromoléculas*. Os polímeros são compostos macromoleculares em que cadeias ou redes de unidades repetitivas pequenas formam moléculas gigantes, como o polipropileno e o politetrafluoro-etileno (vendido com o nome comercial Teflon). Os polímeros são feitos por dois tipos principais de reações, as *reações de adição* e as *reações de condensação*. O tipo de reação utilizado depende dos grupos funcionais existentes nos materiais de partida. Muitos dos materiais de partida usados vêm do petróleo, mas alguns polímeros são feitos a partir de produtos agrícolas como o milho e a soja.

19.9 Polimerização por adição

Os alquenos podem reagir entre si para formar longas cadeias em um processo chamado **polimerização por adição**. Por exemplo, uma molécula de eteno pode ligar-se a outra molécula de eteno, outra molécula de eteno pode juntar-se a essa, e assim por diante, formando uma longa cadeia de hidrocarboneto. O alqueno original, neste caso o eteno, é chamado de **monômero**. Cada monômero torna-se uma **unidade repetitiva**, isto é, a estrutura que se repete muitas vezes para produzir a cadeia do polímero. O produto, uma cadeia de unidades repetitivas ligadas por covalência, é o polímero. O polímero de adição mais simples é o polietileno, $-(CH_2CH_2)_n-$, que é feito pela polimerização do eteno e é formado por longas cadeias de unidades repetitivas $-CH_2CH_2-$. Muitos polímeros de adição têm também um certo número de ramificações, geradas quando novas cadeias surgem de pontos intermediários ao longo do "esqueleto" da estrutura.

A indústria de plásticos desenvolveu polímeros a partir de muitos monômeros de fórmula $CHX{=}CH_2$, em que X é um átomo (como o Cl no cloreto de vinila, $CHCl{=}CH_2$) ou um grupo de átomos (como o CH_3 no propeno). Esses etenos substituídos dão polímeros de

TABELA 19.2 Polímeros de adição comuns

Nome dos monômeros	Fórmula	Fórmula do polímero	Nome comum
eteno*	$CH_2{=}CH_2$	$-(CH_2-CH_2)_n-$	polietileno
cloreto de vinila	$CHCl{=}CH_2$	$-(CHCl-CH_2)_n-$	cloreto de polivinila
estireno	$CH(C_6H_5){=}CH_2$	$-(CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$	poliestireno
acrilonitrila	$CH(CN){=}CH_2$	$-(CH(CN)-CH_2)_n-$	Orlon, Acrilan
propeno	$CH(CH_3){=}CH_2$	$-(CH(CH_3)-CH_2)_n-$	polipropileno
metacrilato de metila	$CH_3OOCC(CH_3){=}CH_2$	$-[C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2]_n-$	Plexiglas, Lucita
tetrafluoro-eteno	$CF_2{=}CF_2$	$-(CF_2-CF_2)_n-$	Teflon, PTFE[†]

*O sufixo *-eno* é substituído por *-ileno* nos nomes comuns desses compostos, daí os nomes dos polímeros correspondentes.
[†]PTFE, poli(tetrafluoro-etileno).

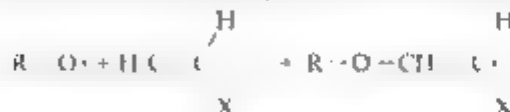
FIGURA 19.6 (a) Polímero em que os substituintes se localizam aleatoriamente nos lados da cadeia. (b) Polímero estereorregular, produzidos com catalisadores Ziegler-Natta. Neste caso todos os substituintes estão do mesmo lado da cadeia.

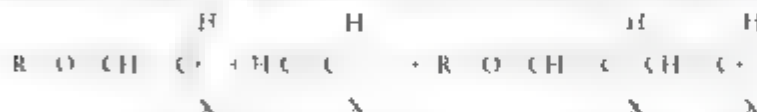
fórmula $-(CHXCH_2)_n-$ e incluem o cloreto de polivinila (PVC), $-(CHClCH_2)_n-$, e o polipropileno, $-(CH(CH_3)CH_2)_n-$ (Tabela 19.2). Eles diferem em aparência, rigidez, transparência e resistência às intempéries.

Um procedimento muito usado em sínteses é a **polimerização via radicais**, a polimerização por uma reação em cadeia via radicais (Seção 14.9). Em um procedimento típico, um monômero (como o eteno) é comprimido até aproximadamente 1.000 atm e aquecido até 100°C na presença de uma pequena quantidade de um peróxido orgânico (um composto de fórmula R–O–O–R, em que R é um grupo orgânico). A reação é iniciada pela dissociação da ligação O–O para dar dois radicais:

$$R{-}O{-}O{-}R \longrightarrow R{-}O\cdot + \cdot O{-}R$$

Uma vez iniciada, a reação em cadeia se propaga quando os radicais atacam moléculas do monômero $CHX{=}CH_2$ (em que X = H no eteno) e formam um novo radical, muito reativo:

$$R{-}O\cdot + H_2C{=}CHX \longrightarrow R{-}O{-}CH_2{-}\dot{C}HX$$

Esse radical ataca outra molécula do monômero e o crescimento da cadeia começa.

$$R{-}O{-}CH_2{-}\dot{C}HX + H_2C{=}CHX \longrightarrow R{-}O{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}\dot{C}HX$$

A reação continua até que todas as moléculas do monômero sejam utilizadas ou até que ela termine com os pares de cadeias se ligando para formar espécies não radicalares. O produto, por exemplo, o polietileno, é formado por longas cadeias de fórmula $-(CH_2CH_2)_n-$, em que n pode chegar a muitos milhares.

Polímeros fortes e resistentes têm cadeias que se empacotam muito bem. Um problema com as primeiras tentativas de fabricar o polipropileno era que a orientação dos grupos H e CH_3 em cada átomo de C eram aleatórias, o que impedia o empacotamento adequado das cadeias. O material resultante era amorfo, grudento e quase inútil. Hoje, a estereoquímica das cadeias pode ser controlada com o uso de um **catalisador Ziegler-Natta**, isto é, um catalisador formado pelos compostos tetracloreto de titânio, $TiCl_4$, e trietilalumínio, $(CH_3CH_2)_3Al$. Um polímero em que cada unidade ou par de unidades repetitivas tem a mesma orientação é descrito como **estereorregular**. A estereorregularidade vem da maneira como as cadeias crescem no catalisador (Fig. 19.6). As cadeias de polímeros estereorregulares produzidos por catalisadores Ziegler-Natta empacotam-se bem e formam materiais muito cristalinos e densos (Fig. 19.7).

FIGURA 19.7 O tapete de polipropileno é resistente devido à regularidade da estrutura das cadeias que o formam.

A borracha é um polímero do isopreno (15). A borracha natural é obtida a partir da casca da seringueira na forma de um líquido branco e leitoso, chamado *látex* (Fig. 19.8), formado por uma suspensão de partículas de borracha em água. A borracha é um sólido macio e branco, que fica ainda mais macio quando quente. Ela é usada para apagar escritos a lápis e já foi usada como solas de sapatos.

Durante muito tempo, os químicos foram incapazes de sintetizar a borracha, mesmo sabendo que ela era um polímero do isopreno. As enzimas da seringueira produzem um polímero estereorregular no qual todas as ligações entre monômeros estão em arranjo cis (Fig. 19.9). A polimerização via radicais direta, no entanto, produz uma mistura aleatória de ligações cis e trans, e um produto grudento e inútil. O polímero estereorregular foi obtido pelo uso de um catalisador Ziegler-Natta e um *cis*-poli-isopreno quase puro e com propriedades de borracha pode ser hoje produzido. O *trans*-poli-isopreno, com todas as ligações trans, é o material duro e de ocorrência natural conhecido como *guta-percha*, que era colocado antigamente dentro das bolas de golfe e ainda é usado para preencher canais em dentes.

15 Isopreno

Os alquenos sofrem polimerização por adição. Quando se usa um catalisador Ziegler-Natta, o polímero obtido é estereorregular e tem densidade relativamente alta.

FIGURA 19.8 Coleta de látex de uma seringueira na Malásia, um dos principais produtores.

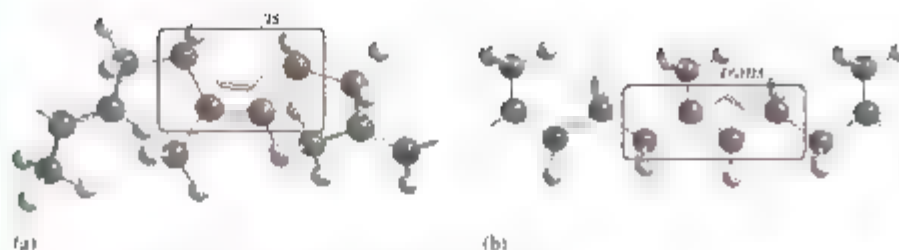
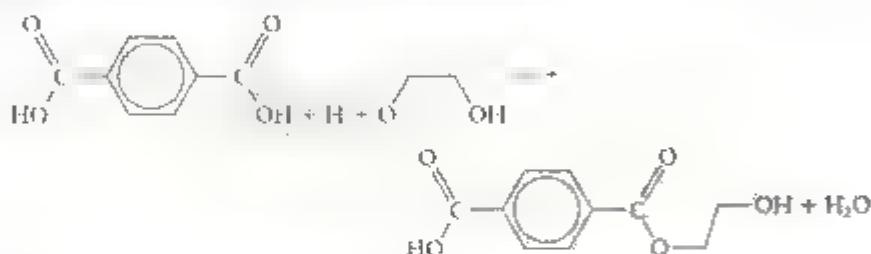
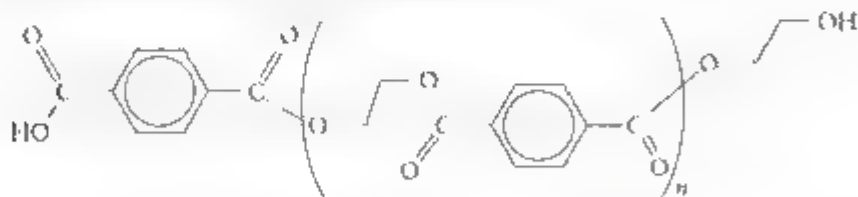



FIGURA 19.9 (a) Na borracha natural, as unidades de isopreno polimerizam e dão um produto totalmente cis. (b) O material mais duro, a guta-percha, é o polímero totalmente trans.

19.10 Polimerização por condensação

Nos polímeros obtidos por condensação, os monômeros ligam-se por reações de condensação, como as usadas para formar ésteres ou amidas. Os polímeros formados pela ligação de monômeros que têm grupos ácidos carboxílicos com os que têm grupos álcool são chamados de **poliésteres**. Os polímeros desse tipo são muito usados na fabricação de fibras artificiais. Um poliéster típico é o Dacron ou Terylene, um polímero produzido pela esterificação do ácido tereftálico com etilenoglicol (ver a 2, 1,2-etanodiol). Seu nome técnico é poli(tereftalato de etileno). A primeira condensação é

$$HOOC-C_6H_4-COOH + HO-CH_2CH_2-OH \longrightarrow HOOC-C_6H_4-CO-O-CH_2CH_2-OH + H_2O$$

Uma nova molécula de etilenoglicol pode ligar-se ao grupo carboxila, à esquerda do produto, e outra molécula de ácido tereftálico, ao grupo hidroxila, à direita. Como resultado, o polímero cresce em ambas as extremidades e torna-se

$$HOOC-C_6H_4-CO-O\left(-CH_2CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-O-\right)_n-CH_2CH_2-OH$$

Na polimerização de alquenos via radicais, as cadeias laterais podem crescer em muitos pontos da cadeia principal. Na polimerização por condensação, porém, o crescimento só pode ocorrer nos grupos funcionais das extremidades, de modo que a ramificação da cadeia é muito menos provável. Como resultado, as moléculas de poliéster dão boas fibras, porque as cadeias não ramificadas podem ser acomodadas lado a lado, por estiramento do produto aquecido e passagem por um furo fino (Fig. 19.10). As fibras produzidas dessa maneira podem ser torcidas e transformadas em fios (Fig. 19.11). Por outro lado, como muitos monômeros podem iniciar as reações simultaneamente, as cadeias de polímeros de condensação em geral são mais curtas do que as dos polímeros de adição. Os poliésteres também podem ser moldados e usados em implantes cirúrgicos, como corações artificiais, ou transformados em filmes finos para fitas do tipo cassete.

A polimerização por condensação de aminas com ácidos carboxílicos leva às **poliamidas**, substâncias mais comumente conhecidas como *náilons*. Uma poliamida comum é o náilon-66, que é um polímero de 1,6-diamino-hexano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, e ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. O 66 do nome corresponde aos números de átomos de carbono dos dois monômeros.

FIGURA 19.10 As fibras sintéticas são feitas pela extrusão de polímero líquido através de pequenos furos, em uma versão industrial da roca de uma aranha.

FIGURA 19.11 Micrografia eletrônica de varredura do poliéster Dacron e fibras de algodão em um tecido misto para camisas. As fibras de algodão receberam cor verde. Compare os cilindros lisos de poliéster (em cor laranja) com a superfície irregular do algodão (em verde). O poliéster liso resiste ao amassamento e as fibras irregulares de algodão produzem uma textura mais confortável e absorvente.

Para que ocorra polimerização por condensação, é necessário que existam dois grupos funcionais em cada monômero e que se misturem quantidades estequiométricas dos reagentes. Os reagentes da produção de poliamidas formam inicialmente o "sal de náilon" por transferência de próton.

$$HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow {}^{-}O_2C(CH_2)_4CO_2{}^{-} + {}^{+}H_3N(CH_2)_6NH_3{}^{+}$$

Nesse ponto, o excesso de ácido ou de amina pode ser removido. O aquecimento do sal de náilon inicia a condensação, como ocorre na preparação das amidas simples. A primeira etapa é:

$$^{-}O(O{=})C{-}(CH_2)_4{-}C({=}O)O^{-} + {}^{+}NH_3(CH_2)_6NH_3{}^{+} \longrightarrow {}^{-}O(O{=})C{-}(CH_2)_4{-}C({=}O){-}NH(CH_2)_6NH_3{}^{+} + H_2O$$

FIGURA 19.12 Uma fibra de náilon muito grosseira pode ser feita pela dissolução do sal de amina em água e dissolução do ácido em uma camada de hexano, que flutua na água. O polímero se forma na interface das duas camadas e um fio longo pode ser puxado lentamente.

A amida cresce em ambas as extremidades por condensações sucessivas (Fig. 19.12) e o produto final é:

$$^{-}O(O{=})C{-}(CH_2)_4{-}C({=}O)\left[NH(CH_2)_6NH{-}C({=}O){-}(CH_2)_4{-}C({=}O)\right]_n NH(CH_2)_6NH_3{}^{+}$$

As cadeias longas de poliamida (náilon) podem ser transformadas em fios (como os poliésteres) ou moldadas. As ligações hidrogênio N−H···O=C que ocorrem entre cadeias vizinhas são, em grande parte, responsáveis pela resistência das fibras de náilon (Fig. 19.13). Essa capacidade de formar ligações hidrogênio também explica a tendência do náilon de absorver umidade, já que as moléculas de H_2O podem formar ligações hidrogênio com o polímero e penetrar nas cadeias.

FIGURA 19.13 A resistência das fibras de náilon é uma indicação da energia das ligações hidrogênio entre as cadeias vizinhas de poliamida.

EXEMPLO 19.2

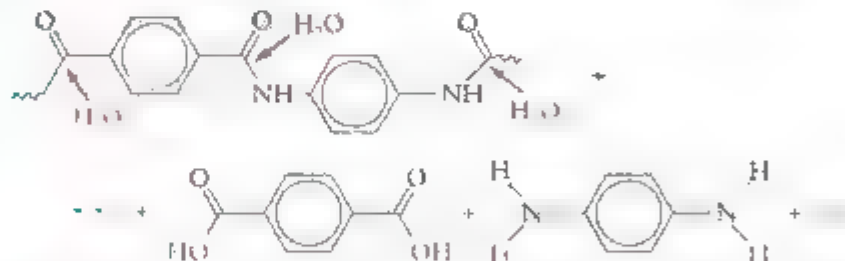
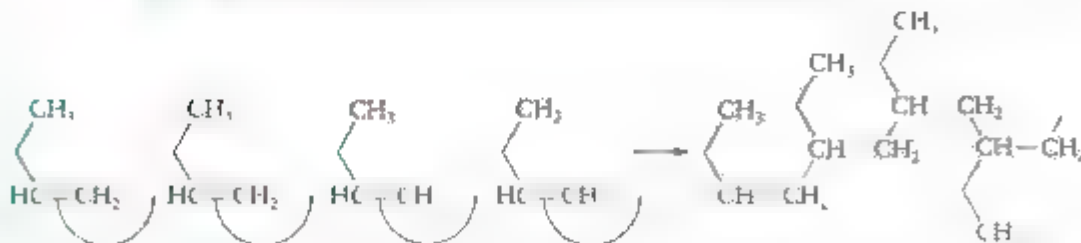
Determinação das fórmulas de polímeros e monômeros

Escreva as fórmulas de (a) os monômeros de Kevlar, uma fibra resistente usada para fazer roupas à prova de balas:

(b) as duas unidades repetitivas do polímero formado pela adição de peróxidos a $CH_3CH_2CH{=}CH_2$, em temperatura e pressão elevadas.

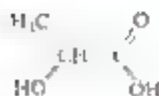
PLANEJE (a) Examine o esqueleto do polímero, isto é, a cadeia longa à qual os demais grupos se ligam. Se os átomos são todos átomos de carbono, então o composto é um polímero de adição. Se grupos éster ocorrem no esqueleto, então o polímero é um poliéster e os monômeros serão um ácido e um álcool. Se o esqueleto contém grupos amida, então o polímero é uma poliamida e os monômeros serão um ácido e uma amina. (b) Se o monômero é um alqueno ou um alquino, então os monômeros adicionam-se uns aos outros. A ligação π será substituída por novas ligações σ entre os monômeros. Se os monômeros são um ácido e um álcool ou uma amina, então forma-se um polímero de condensação, com perda de uma molécula de água. Desenhe os grupos éster ou amida que resultariam da perda de uma molécula de água.

RESOLVA

(a) Grupos amida ocorrem no esqueleto; portanto, o polímero é uma poliamida. Os grupos amida estão em direções opostas, logo, existem dois monômeros diferentes, um com dois grupos ácido e um com dois grupos amina. Separe os grupos amida e adicione uma molécula de água por ligação amida:

(b) O monômero é um alqueno; logo, ele forma um polímero de adição. Substitua a ligação π por duas ligações σ, uma para cada monômero adjacente:

Teste 19.4A (a) Escreva a fórmula do monômero do polímero comercializado como Teflon, $-(CF_2CF_2)_n-$. (b) O polímero do ácido láctico (16) é usado em suturas cirúrgicas que se dissolvem no organismo. Escreva a fórmula de uma unidade repetitiva desse polímero.

[*Resposta:* (a) $CF_2{=}CF_2$; (b) $-(OCH(CH_3)CO)_n-$]

16 Ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$

Teste 19.4B Escreva a fórmula de (a) o monômero de poli(metacrilato de metila), usado em lentes de contato (17); (b) duas unidades repetitivas de polialanina, o polímero do aminoácido alanina, $CH_3CH(NH_2)COOH$.

A maior parte dos polímeros de condensação é feita por condensação de um ácido carboxílico com um álcool para formar um poliéster ou com uma amina para formar uma poliamida.

19.11 Copolímeros

Os **copolímeros** são polímeros formados por mais de um tipo de unidade repetitiva (Fig. 19.14). Um exemplo é o náilon-66, no qual as unidades repetitivas são o 1,6-diamino-hexano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, e o ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. Eles formam um **copolímero alternado**, no qual os monômeros ácido e amina se alternam.

Em um **copolímero em bloco**, um longo segmento, no qual a unidade repetitiva é um dos monômeros, é seguido por um segmento que só contém o outro monômero. Um exemplo é o copolímero em bloco formado pelo estireno e o butadieno. O poliestireno puro é um material transparente e quebradiço, isto é, que se parte facilmente. O polibutadieno é uma borracha sintética muito resistente, porém mole. Um dos copolímeros em bloco dos dois monômeros é o *poliestireno de alto impacto*, um material durável e resistente, e um plástico transparente. Uma formulação diferente dos dois polímeros produz a *borracha estireno-butadieno* (SBR), que é usada principalmente em pneus de automóveis e calçados para corrida, e, também, nas gomas de mascar.

Em um **copolímero aleatório**, monômeros diferentes ligam-se sem nenhuma ordem em particular. Um **copolímero graftizado** é formado por cadeias longas de um monômero com cadeias laterais formadas pelo outro monômero. Por exemplo, o polímero usado para fazer lentes de contato duras é um hidrocarboneto apolar que repele água. O polímero usado para fazer lentes de contato moles é um copolímero graftizado com cadeias de monômeros apolares e cadeias laterais de um monômero que absorve a água. As cadeias laterais absorvem tanta água que [illegible]% do volume da lente de contato é água, o que torna as lentes flexíveis, macias e mais confortáveis do que as lentes de contato rígidas. Os materiais compósitos (Seção 6.21) diferem dos copolímeros porque os dois materiais que os formam retêm suas identidades no material e as regiões separadas podem ser grandes.

Teste 19.5A Use a Fig. 19.14 para identificar o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: –AAAABBBBB–

[*Resposta*: Copolímero em bloco]

Teste 19.5B Identifique o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: –ABABABAB–.

Os copolímeros combinam as vantagens dos materiais de mais de um componente.

19.12 Propriedades físicas dos polímeros

Um polímero pode ser desenhado para ter as propriedades necessárias para uma aplicação. Como as moléculas dos polímeros sintéticos têm comprimentos diferentes, eles não têm massas moleculares definidas. Podemos falar apenas da massa molecular *média* e do comprimento *médio* da cadeia de um polímero. Os polímeros também não têm pontos de fusão definidos. Eles amolecem gradualmente à medida que a temperatura aumenta. A viscosidade de um polímero, isto é, sua capacidade de fluir quando fundido (Seção 5.[illegible]), depende do comprimento da cadeia. Quanto mais longas são as cadeias, mais emaranhadas elas estão e o fluxo torna-se mais lento.

A resistência mecânica de um polímero aumenta quando as interações entre as cadeias aumentam. Portanto, quanto maiores forem as cadeias, maior será a resistência mecânica de um polímero. Quanto mais fortes forem as forças intermoleculares para cadeias de mesmo tamanho, mais forte será a resistência mecânica. A natureza dos grupos funcionais do polímero também afeta a intensidade das forças intermoleculares e contribui para a resistência mecânica. Por exemplo, o náilon é uma poliamida e seus grupos —NH— e —CO— podem participar de ligações hidrogênio e, em consequência, o náilon é um polímero resistente. Ele também é *higroscópico* (absorve água) porque as moléculas de água são atraídas pelos grupos polares do polímero. Em contraste, o polietileno é um hidrocarboneto que só contém ligações C—C e C—H, que são hidrofóbicas. Em consequência, enquanto o polietileno repele a água, esta pode penetrar os tecidos de náilon porque as moléculas de H_2O podem migrar quando formam e quebram ligações hidrogênio com as moléculas do polímero.

(d) Copolímero graftizado

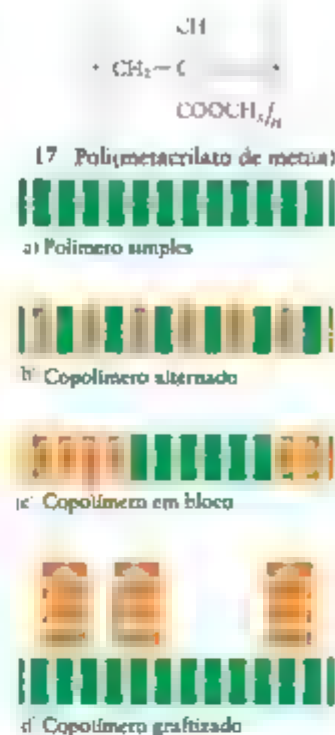



FIGURA 19.14 Classificação de copolímeros. (a) Polímero simples, formado por um único monômero, representado pelos retângulos verdes. (b) Copolímero alternado, formado por dois monômeros, representados pelos retângulos verdes e cor laranja. (c) Copolímero em bloco. (d) Copolímero graftizado.

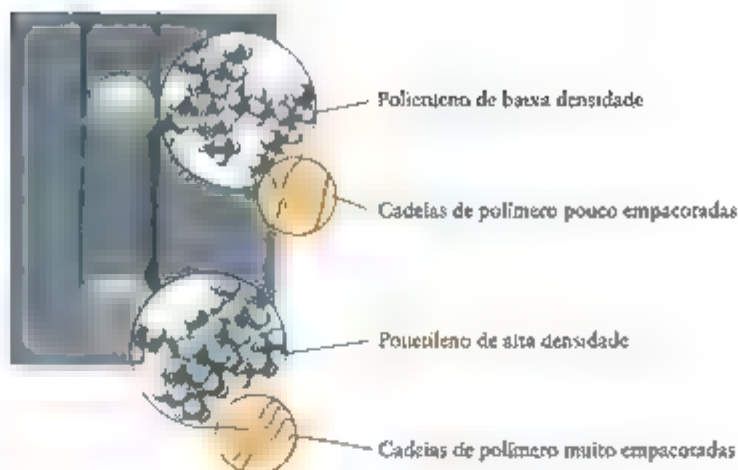
FIGURA 19.15 As duas amostras de polietileno, um polímero do hidrocarboneto eteno, do tubo de ensaio foram produzidas por processos diferentes. A que flutua (baixa densidade) foi produzida por polimerização sob alta pressão e as cadeias contêm muitas ramificações. A que está no fundo (alta densidade) foi produzida com um catalisador especial que permite o empacotamento uniforme com um mínimo de ramificações. Como a expansão mostra, o último tem maior densidade porque as cadeias do polímero se empacotam melhor.

Os arranjos de empacotamento de cadeias que aumentam o contato intermolecular também aumentam as forças intermoleculares e resultam em maior resistência, bem como maior densidade. Cadeias longas sem ramificações podem se alinhar umas às outras, como espaguete cru, e formar regiões cristalinas que aumentam as interações e resultam em materiais fortes e densos. Cadeias poliméricas ramificadas não podem se acomodar tão bem e formam materiais mais fracos e menos densos (Fig. 19.15). Uma armadura flexível e leve foi desenvolvida usando conjuntos de fibras de polietileno longas, alinhadas na mesma direção e muito próximas, e sujeitas a forças intermoleculares muito fortes. Essa armadura é cerca de 15 vezes mais resistente do que o aço, mas é tão pouco densa que flutua em água. Ela é macia e flexível, logo é de uso confortável (Fig. 19.16).

FIGURA 19.16 Recrutas na Academia de Polícia de Nova York recebem proteções contra tiros. A armadura de polietileno de alta densidade protege os policiais sem restringir seus movimentos porque é leve e flexível.

A elasticidade de um polímero é sua capacidade de voltar à forma original após ser esticado. A borracha natural tem baixa elasticidade e é facilmente amolecida por aquecimento. No entanto, a "vulcanização" da borracha produz as propriedades desejadas. Na vulcanização, a borracha é aquecida com enxofre. Os átomos de enxofre formam ligações cruzadas entre as cadeias de poliisopreno e produzem uma rede tridimensional de átomos (Fig. 19.17).

FIGURA 19.17 Os cilindros cinzentos na expansão representam moléculas de borracha e os fios de contas amarelas representam as ligações dissulfeto (–S–S–) introduzidas quando a borracha é vulcanizada, isto é, aquecida com enxofre. Essas ligações cruzadas aumentam a durabilidade da borracha e tornam-na mais útil do que a borracha natural. Os pneus de automóveis são feitos com borracha vulcanizada e alguns aditivos que incluem o carvão.

Animação 19.17

QUADRO 19.1 Fronteiras da química: polímeros condutores*

Um dia, se você quiser acessar seu correio eletrônico, em uma localidade remota, poderá desenrolar uma folha de plástico com um pequeno microprocessador embutido. Quando você o ativar, suas mensagens aparecerão e você poderá responder escrevendo na tela com uma caneta especial ou falando com ela. O notável material desse "computador plano" já existe: uma de suas formas foi descoberta por acidente no início dos anos 70, quando um químico que estava polimerizando o etino (acetileno) adicionou mil vezes a quantidade correta de catalisador. Em vez de uma borracha sintética, ele obteve um filme fino e flexível. Ele se parecia com uma folha cor-de-rosa de metal (veja a fotografia) e – como um metal – conduzia eletricidade.

Os metais conduzem eletricidade porque seus elétrons de valência se movem facilmente de átomo para átomo. Os sólidos covalentes normalmente não conduzem eletricidade porque seus elétrons de valência estão fixos nas ligações entre átomos e não têm liberdade de movimento. As exceções, como a grafita e os nanotubos, têm ligações π deslocalizadas em anéis aromáticos ligados entre si, por onde os elétrons podem se mover livremente, porque existem orbitais vazios próximos em energia dos orbitais ocupados (Seções 6.5 e 6.23). No entanto, uma desvantagem é que a grafita comercial é frágil e quebradiça.

Esta folha de poliacetileno flexível se desprendeu das paredes do frasco em que foi feita.

Os polímeros condutores são uma alternativa nova e excitante. Eles não enferrujam e têm densidades baixas. Podem ser moldados ou transformados em conchas, fibras ou finas folhas plásticas e ainda podem funcionar como condutores metálicos. Eles podem ser levados a brilhar com quase qualquer cor e mudar a condutividade quando as condições variam. Imagine caixas de alimentos rotulados com etiquetas de polímeros que mudam a condutividade, quando as caixas são deixadas muito tempo sem refrigeração.

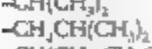
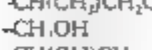
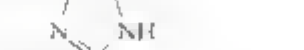
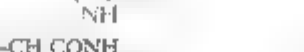
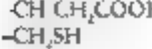
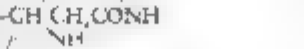
Todos os polímeros condutores têm uma característica comum: uma cadeia longa de átomos de carbono com hibridação sp^2, muitas vezes com átomos de nitrogênio ou enxofre incluídos nas cadeias. O poliacetileno, o primeiro polímero condutor, é também o mais simples, sendo formado por milhares de unidades —(CH=CH)—:

As ligações simples e duplas se alternam, ou seja, cada átomo de C tem um orbital p não hibridado que pode se superpor a um orbital p em cada lado. Esse arranjo permite que os elétrons se deslocalizem por toda a cadeia, como uma versão unidimensional da grafita.

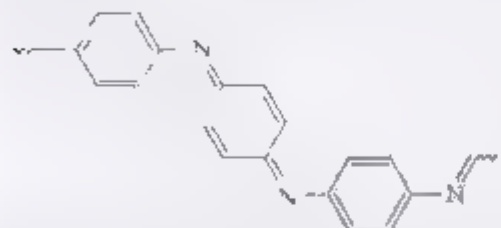
TABELA 19.4 Aminoácidos naturais, X—$CH(NH_2)COOH$

X	Nome	Abreviação	X	Nome	Abreviação
H	glicina	Gly	$-CH_2(CH_2)_3NH_2$	lisina*	Lys
CH_3	alanina	Ala	$-CH_2(CH_2)_2NH-C(=NH)NH_2$	arginina	Arg
$-CH_2C_6H_5$	fenil-alanina*	Phe	$-CH_2$–imidazol (N, NH)	histidina*	His
$-CH(CH_3)_2$	valina*	Val	$-CH_2$–indol (NH)	triptofano*	Trp
$-CH_2CH(CH_3)_2$	leucina*	Leu	$-CH_2CONH_2$	asparagina	Asn
$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	isoleucina*	Ile	$-CH_2CH_2CONH_2$	glutamina	Gln
$-CH_2OH$	serina	Ser	NH (anel) … COOH	prolina†	Pro
$-CH(OH)CH_3$	treonina*	Thr			
$-CH_2C_6H_4OH$	tirosina	Tyr			
$-CH_2COOH$	ácido aspártico	Asp			
$-CH_2CH_2COOH$	ácido glutâmico	Glu			
$-CH_2SH$	cisteína	Cys			
$-CH_2CH_2SCH_3$	metionina*	Met			

*Aminoácidos essenciais para os humanos.
†O aminoácido completo é mostrado.

Um polímero condutor, o polipirrol,

é usado em janelas "inteligentes", que escurecem de um amarelo esverdeado transparente para um azul-negro, quase opaco, sob a luz solar direta. As fibras de polipirrol são também tecidas em panos para camuflagem contra radares porque absorvem micro-ondas. Como ele não reflete as micro-ondas de volta para a fonte, o tecido aparece no radar como uma porção de espaço vazio.

A polianilina, que tem a estrutura

está sendo usada em cabos coaxiais flexíveis, em baterias recarregáveis, chatas, que parecem botões, e filmes laminados e enrolados que poderiam ser usados como computadores flexíveis ou telas de televisão. Filmes finos de poli-p-fenileno-vinileno, PPV,

emitem luz quando expostos a um campo elétrico, um processo chamado *eletroluminescência*. Variando a composição do polímero, os cientistas conseguiram fazê-lo emitir em uma vasta variedade de cores. Esses diodos multicolores emissores de luz (LED) podem ser tão brilhantes quanto os diodos fluorescentes.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

As telas de PPV atuais duram apenas 10% do tempo de vida das telas fluorescentes. Se sua longevidade aumentasse, porém, elas poderiam começar a substituir as telas de computador e televisão que usamos hoje. A polianilina poderia um dia ser usada como solda não metálica, para os cartões de circuito impresso dos computadores, e como blindagem elétrica para a caixa. Transístores e outros componentes eletrônicos feitos de plástico podem ser miniaturizados em um grau fantástico, levantando a possibilidade de microprocessadores e computadores em nanoescala, que poderiam sobreviver a condições extremamente corrosivas, como ocorre no corpo ou nos locais de pesquisas marinhas. Como os polímeros condutores também podem ser projetados para mudar de forma de acordo com o nível da corrente elétrica, eles poderiam servir como músculos artificiais ou dar flexibilidade de movimento a robôs. Para que esses objetivos possam ser alcançados, as características desses polímeros precisam ser conhecidas e suas respostas a várias condições têm que ser estudadas.

Exercícios relacionados: 19.91, 19.92

Leitura complementar: S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 1324–1338, 2007. D. H. Hatchett and M. Josowicz, "Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials," *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 746–769, 2008. T. A. Skotheim and J. R. Reinolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd. edition, CRC Press, 2007. P. Yam, "Plastics get wired", *Scientific American*, July 1995, pp. 83–89. Informações mais detalhadas encontram-se no site do Prêmio Nobel 2000, em http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistgry/laureates/2000/adv.html

*O prêmio Nobel de Química de 2000 foi atribuído a A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid e H. Shirakawa por sua descoberta dos polímeros condutores.

Uma molécula formada por dois ou mais aminoácidos é chamada de **peptídeo**. Um exemplo é a combinação de glicina e alanina, representada por Gly-Ala:

$$H_2N-CH_2-C(=O)-NH-CH(CH_3)-COOH$$

A ligação –CO–NH– destacada no quadrado cinza é chamada de **ligação peptídica** e cada aminoácido de um peptídeo é chamado de **resíduo**. Uma proteína típica é uma cadeia **polipeptídica** de mais de cem resíduos unidos por ligações peptídicas e arranjados em uma ordem característica. Quando o número de aminoácidos do peptídeo é pequeno, chamamos a molécula de **oligopeptídeo**. O adoçante artificial aspartame é um tipo de oligopeptídeo chamado de **dipeptídeo**, porque só tem dois resíduos.

A **estrutura primária** de uma proteína é a sequência de resíduos da cadeia peptídica. O aspartame é formado por fenilalanina (Phe) e ácido aspártico (Asp); logo, sua estrutura primária é Phe-Asp. Três fragmentos da hemoglobina humana são:

Leu-Ser-Pro-Ala-Asp-Lys-Thr-Asn-Val-Lys-...
...-Val-Lys-Gly-Trp-Ala-Ala-...
...-Ser-Thr-Val-Leu-Thr-Ser-Lys-Ser-Lys-Tyr-Arg

FIGURA 19.19 Células vermelhas do sangue, em formato de foice se formam quando um só aminoácido (ácido glutâmico) de uma cadeia de polipeptídeo é substituído por outro aminoácido (valina). Essas células têm menor capacidade de carregar oxigênio do que as células normais.

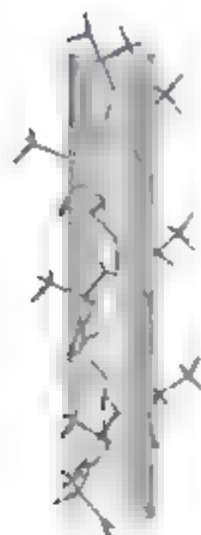



FIGURA 19.20 Representação parcial de uma hélice α, uma das estruturas secundárias adotadas pelas cadeias de polipeptídeos. O cilindro engloba o "esqueleto" da cadeia de polipeptídeo e os grupos laterais se projetam para fora. As linhas finas representam as ligações hidrogênio que mantêm a cadeia em posição.

A determinação da estrutura primária das proteínas é uma tarefa analítica muito complicada, do ponto de vista analítico, mas, graças a procedimentos automatizados, muitas dessas estruturas são agora conhecidas. Qualquer modificação da estrutura primária de uma proteína — a substituição de um resíduo de aminoácido por outro — pode levar a uma disfunção que chamamos de doença congênita. Mesmo um aminoácido errado na cadeia pode perturbar a função normal da molécula (Fig. 19.19).

A **estrutura secundária** de uma molécula de proteína é a forma adotada pela cadeia do polipeptídeo — em particular, como ela se enrola ou forma folhas. A ordem dos aminoácidos na cadeia controla a estrutura secundária, pois suas forças intermoleculares mantêm juntas as cadeias. A estrutura secundária mais comum em proteínas de animais é a **hélice α**, uma conformação helicoidal da cadeia polipeptídica fixada por ligações hidrogênio entre resíduos (Fig. 19.20). Uma estrutura secundária alternativa é a **folha β**, que é característica da proteína que conhecemos como seda. Na seda, as moléculas de proteína ficam lado a lado para formar folhas quase planas. As moléculas de muitas outras proteínas incluem regiões de hélices α e folhas β alternadas (Fig. 19.21).

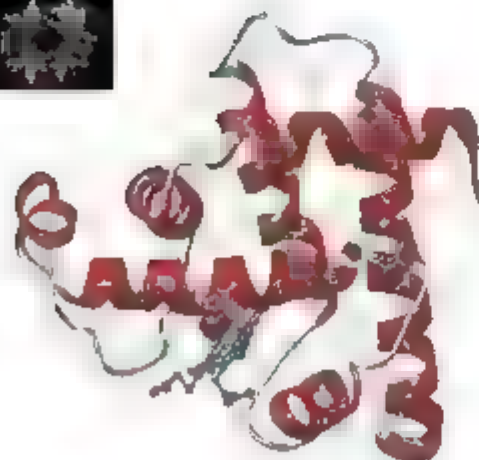
A **estrutura terciária** de uma proteína é a forma na qual sua estrutura secundária está dobrada, como resultado de interações entre resíduos. A forma globular das cadeias da hemoglobina é um exemplo. Um tipo importante de ligação, responsável, em parte, pela estrutura terciária, é a **ligação dissulfeto**, –S–S–, entre resíduos que contêm enxofre. Outras ligações se formam em consequência de outros tipos de forças moleculares. Na maior parte dos casos, uma dada proteína se dobrará sempre em uma conformação precisa, determinada pela localização dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos da cadeia (Fig. 19.22). Às vezes, porém, as proteínas não se dobram corretamente. Quando isso acontece no organismo, a disfunção pode levar a doenças como o Mal de Alzheimer, em que a função do cérebro é restrita por depósitos de proteínas que não se dobraram corretamente e não podem mais cumprir sua função. As chamadas "doenças dos príons", como a variante, a doença de Creutzfeld-Jakob ("doença da vaca louca"), também são decorrentes do dobramento incorreto. Se os cientistas puderem resolver o problema da dobra incorreta e descobrir como corrigir isso, então doenças hoje consideradas irreversíveis poderão ser curadas.

Animação 19.2

FIGURA 19.21 Uma das quatro cadeias de polipeptídeo que formam a molécula da hemoglobina humana. A cadeia contém regiões alternadas de hélices α e folhas β. As regiões das hélices são representadas por hélices vermelhas. As moléculas de oxigênio que inalamos ligam-se ao átomo de ferro (esfera azul) e são carregadas pela corrente sanguínea.

FIGURA 19.22 Essas estruturas mostram como uma proteína forma primeiro as hélices α e as folhas β e, depois, as hélices e folhas se enrolam para tomar a forma da proteína. Por fim, se a proteína tem estrutura quaternária, as subunidades da proteína se alinham. (a) polipeptídeo recém-formado; (b) intermediário; (c) subunidade; (d) proteína madura (dimérica, neste caso).

FIGURA 19.26 A molécula da amilopectina, o outro componente do amido. Ela tem uma estrutura mais ramificada do que a amilose, como destaca o detalhe.

amidos, é uma grande cadeia de glicose, com alguns milhares de unidades (Fig. 19.25). A amilopectina também é formada por cadeias de glicose (Fig. 19.26), mas as cadeias são ramificadas e as moléculas são muito maiores. Cada molécula tem aproximadamente um milhão de unidades de glicose.

A *celulose* é o material estrutural das plantas. Ela é um polímero que utiliza o mesmo monômero (glicose) que o amido, mas as ligações das unidades são diferentes e as cadeias de celulose formam cordões chatos, como fitas (Fig. 19.27). Ligações hidrogênio entre essas fitas formam uma estrutura rígida que não podemos digerir (o que não acontece com os cupins). A celulose é a substância orgânica mais abundante no mundo e bilhões de toneladas são produzidas anualmente por fotossíntese. Na pesquisa de combustíveis alternativos, utilizam-se enzimas para quebrar a celulose de resíduos de biomassa, transformando-a em glicose, que é então fermentada para produzir etanol para uso como combustível (veja o Quadro 7.2).

Os carboidratos incluem os açúcares, os amidos e a celulose. A glicose é um álcool e um aldeído que polimeriza para formar o amido e a celulose.

19.15 Ácidos nucleicos

O núcleo de cada célula viva contém pelo menos uma molécula de ácido desoxirribonucleico (DNA) para controlar a produção de proteínas e carregar a informação genética de uma geração de células para a próxima. As moléculas de DNA humano são imensas. Se uma delas pudesse ser extraída, sem dano, de um núcleo de célula e fosse desenrolada da forma natural muito enovelada, ela chegaria a aproximadamente 2 m de comprimento (Fig. 19.28). A molécula do ácido ribonucleico (RNA) tem estrutura muito semelhante à do DNA. Uma de suas funções é carregar as informações armazenadas pelo DNA até uma região da célula onde elas são usadas na síntese de proteínas.

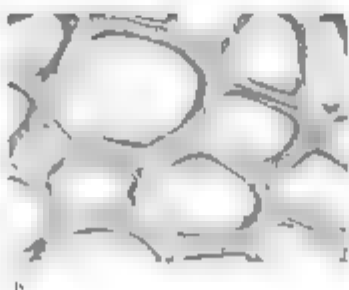
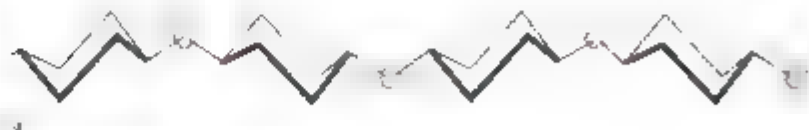
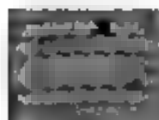
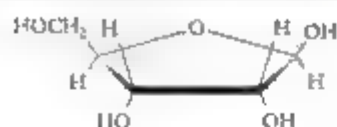
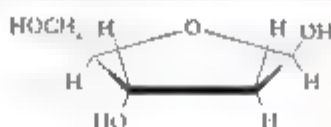
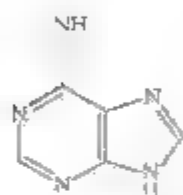
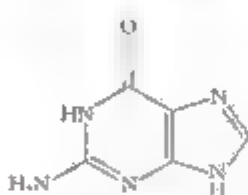
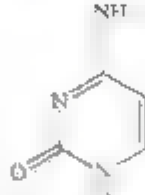
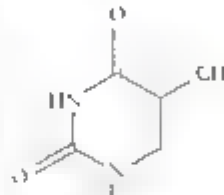
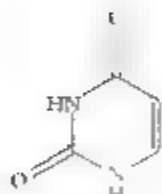
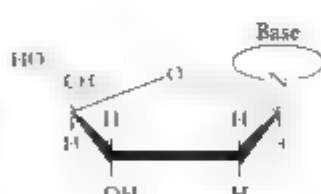
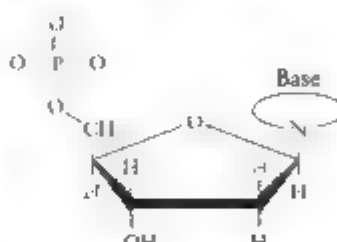



FIGURA 19.27 (a) A celulose é outro polissacarídeo construído com unidades de glicose. As unidades de glicose da celulose ligam-se de modo a formar fitas longas que podem produzir um material fibroso através de ligações hidrogênio. (b) Esses tubos longos de celulose formam o material estrutural de árvores, como o choupo.

Animação 19.27

FIGURA 19.28 A molécula do DNA é muito grande, mesmo nas bactérias. Nesta micrografia, a molécula de DNA vazou pela parede danificada de uma bactéria.

O DNA é um polímero formado por unidades repetitivas derivadas do açúcar ribose (20). No caso do DNA, a molécula de ribose não tem o átomo de oxigênio do carbono 2, o segundo átomo de carbono em sentido horário a partir do oxigênio de éter do anel de cinco átomos. Assim, a unidade repetitiva – o monômero – é chamado desoxirribose (21).

20 Ribose, $C_5H_{10}O_5$ 21 Desoxirribose, $C_5H_{10}O_4$

O átomo de carbono 1 do anel de desoxirribose está ligado por covalência a uma amina (portanto, uma base), que pode ser a adenina, A (22), a guanina, G (23), a citosina, C (24), ou a timina, T (25). No RNA, a uracila, U (26), substitui a timina. A base liga-se ao átomo de carbono 1 da desoxirribose pelo nitrogênio do grupo –NH– (em vermelho). O composto assim formado é chamado **nucleosídeo**. Todos os nucleosídeos têm estrutura semelhante, que podemos resumir no esquema mostrado em (27). O objeto em forma de lente representa a amina.

22 Adenina 23 Guanina 24 Citosina 25 Timina

26 Uracila 27 Um nucleosídeo 28 Um nucleotídeo

Os monômeros de DNA são completados por um grupo fosfato, –O–PO_3^{2-}, ligado por covalência ao átomo de carbono 5 da unidade ribose. O composto resultante é chamado de **nucleotídeo** (28). Como existem quatro monômeros nucleosídeos possíveis (um para cada base), existem quatro nucleotídeos possíveis em cada tipo de ácido nucleico.

As moléculas de DNA e RNA são **polinucleotídeos**, isto é, espécies poliméricas construídas com unidades de nucleotídeos. A polimerização ocorre quando o grupo fosfato de um nucleotídeo (que é a base conjugada de um ácido fosfórico orgânico) condensa com o grupo –OH do átomo de carbono 3 de outro nucleotídeo, formando uma ligação éster e liberando uma molécula de água. À medida que a condensação continua, a cadeia cresce e obtém-se uma estrutura como a da Figura 19.29, um composto conhecido como **ácido nucleico**. A molécula de DNA é uma hélice dupla na qual dois longos cordões de ácido nucleico se enrolam um no outro.

A capacidade de replicação do DNA é uma consequência da estrutura de hélice dupla. Existe uma correspondência precisa entre as bases de cada cordão. A adenina de um cordão sempre forma duas ligações hidrogênio com a timina do outro, e a guanina de um cordão sempre forma três ligações hidrogênio com a citosina do outro. Assim, ao longo da hélice, os pares de bases são sempre AT e GC (Fig. 19.30). Outras combinações não seriam tão estáveis. Durante a replicação do DNA, as ligações hidrogênio, que são relativamente fracas em comparação com as ligações covalentes das fitas, são quebradas por uma enzima

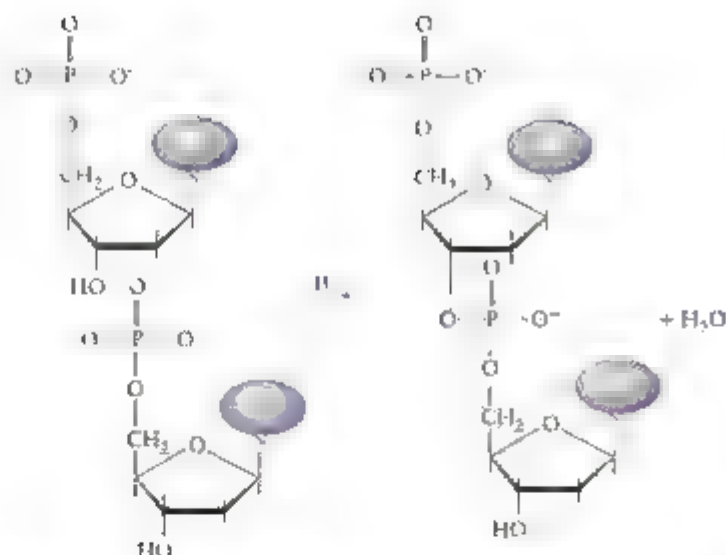



FIGURA 19.29 A condensação de nucleotídeos leva à formação de um ácido nucleico, um polinucleotídeo.

que mantêm intactas as fitas. Os nucleotídeos do fluido celular atacam as fitas nos lugares apropriados para formar as hélices duplas de duas novas moléculas de DNA.

Além da replicação – a produção de cópias para a reprodução e a divisão celular – o DNA governa a produção de proteínas ao servir como molde durante a síntese de moléculas de RNA. Essas novas moléculas, com U em lugar de T, são chamadas de moléculas mensageiras, porque transportam a informação genética para fora do núcleo da célula até a região em que ocorre a síntese das proteínas. Desse modo, as reações químicas de grupos funcionais e, em sentido mais amplo, os princípios da química, dão vida à matéria.

Os ácidos nucleicos são copolímeros de quatro nucleotídeos unidos por ligações éster de fosfato. A sequência dos nucleotídeos armazena toda a informação genética.

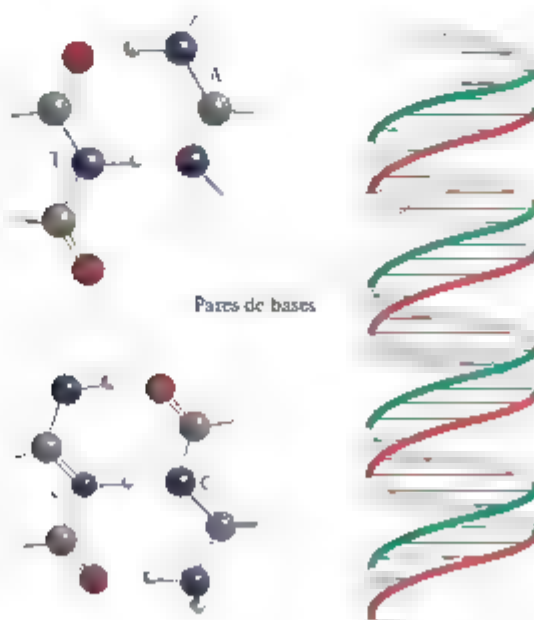



FIGURA 19.30 As bases da hélice dupla do DNA ajustam-se em virtude das ligações hidrogênio que formam, como se vê à esquerda. Uma vez formados, os pares AT e GC são praticamente idênticos em tamanho e forma. Como resultado, as voltas da hélice, à direita, são regulares e consistentes.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Reconhecer as funções halogenoalcano, álcool, éter, fenol, aldeído, cetona, ácido carboxílico, amina, amida ou éster, dada uma estrutura molecular.

❑ 2 Predizer os produtos de oxidação de aldeídos e cetonas (Seção 19.5).

❑ 3 Escrever a fórmula estrutural de um éster ou de uma amida formada na reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool ou uma amina (Seções 19.7 e 19.8).

❑ 4 Predizer a influência das ligações hidrogênio nas propriedades físicas dos compostos orgânicos (Teste 19.2).

❑ 5 Nomear grupos funcionais simples (Caixa de Ferramentas 19.1 e Exemplo 19.1).

❑ 6 Predizer o tipo de polímero que um determinado monômero pode formar e identificar monômeros, conhecida a unidade repetitiva de um polímero (Exemplo 19.2).

❑ 7 Distinguir os vários tipos de copolímeros (Teste 19.5).

❑ 8 Explicar o papel do tamanho da cadeia, da cristalinidade, da formação de redes, das ligações cruzadas e das forças intermoleculares na determinação das propriedades físicas de polímeros (Seção 19.12).

❑ 9 Descrever a composição das proteínas e distinguir suas estruturas primária, secundária, terciária e quaternária (Seção 19.13).

❑ 10 Descrever a composição dos carboidratos (Seção 19.14).

❑ 11 Descrever as estruturas e funções dos ácidos nucleicos (Seção 19.15).

EXERCÍCIOS

Identificação de grupos funcionais e nomeação de compostos

19.1 Escreva a fórmula geral de cada um dos seguintes tipos de compostos. Use R para representar um grupo orgânico: (a) amina; (b) álcool; (c) ácido carboxílico; (d) aldeído.

19.2 Escreva as fórmulas gerais de cada um dos seguintes tipos de compostos. Use R para representar um grupo orgânico: (a) éter; (b) cetona; (c) éster; (d) amida.

19.3 Identifique cada tipo de composto: (a) R–O–R, (b) R–CO–R, (c) R–NH_2; (d) R–COOR

19.4 Identifique cada tipo de composto: (a) R–CHO; (b) R-COOH; (c) R–CONHR; (d) R–OH

19.5 Nomeie os seguintes compostos: (a) $CH_3CHClCH_3$; (b) $CH_3CH_2C(CH_3)ClCH_2CHClCH_3$; (c) CH_2Cl_2; (d) CH_3Cl

19.6 Nomeie os seguintes compostos: (a) CH_3CH_2CHO; (b) $CH_3CHCH_2CH_2OH$; (c) $CH_3COCH_2CH_2CH_2Cl$; (d) $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$

19.7 Escreva as fórmulas dos seguintes compostos e diga se são álcoois primários, secundários, terciários ou fenóis: (a) 1-cloro-2-hidróxi-benzeno; (b) 2-metil-3-pentanol; (c) 2,4-dimetil-1-hexanol; (d) 2-metil-2-butanol.

19.8 Escreva as fórmulas dos seguintes compostos e diga se são álcoois primários, secundários, terciários ou fenóis: (a) 2-metil-1-propanol; (b) 2-propanol; (c) *p*-hidróxi-tolueno; (d) 1-bromo-2-(hidróxi-metil)-benzeno.

19.9 Escreva a fórmula de (a) etil-metil-éter; (b) etil-propil-éter; (c) dimetil-éter.

19.10 Escreva a fórmula de (a) dipropil-éter; (b) dipentil-éter; (c) etil-propil-éter.

19.11 Nomeie os compostos: (a) $CH_3CH_2CH_2O$-$CH_2CH_2CH_2CH_3$; (b) $C_6H_5OCH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2O$-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

19.12 Nomeie os compostos: (a) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$; (b) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2O$-$CH_2CH_2CH_2CH_3$

19.13 Identifique os compostos como aldeídos ou cetonas e dê seus nomes sistemáticos: (a) CH_3CHO; (b) CH_3COCH_3; (c) $(CH_3CH_2)_2CO$

19.14 Identifique os compostos como aldeídos ou cetonas e dê seus nomes sistemáticos: (a) CH_3CH_2CHO;

(b) H_3C— —CHO

(c) $(CH_3CH_2)_2CHCH_2COCH_3$

19.15 Escreva as fórmulas estruturais de: (a) butanal; (b) 3-hexanona; (c) 2-heptanona.

19.16 Escreva as fórmulas estruturais de: (a) 2-etil-2-metil-pentanal; (b) 3,5-di-hidróxi-4-octanona; (c) 4,5-dimetil-3-hexanona.

19.17 Dê os nomes sistemáticos de: (a) CH_3COOH; (b) $CH_3CH_2CH_2COOH$; (c) $CH_2(NH_2)COOH$.

19.18 Dê os nomes sistemáticos de: (a) $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$; (b) CH_2ClCH_2COOH; (c) $CH_3(CH_2)_4COOH$

19.19 Dê as estruturas de: (a) ácido benzoico, C_6H_5COOH; (b) ácido 2-cloro-3-metil-pentanoico; (c) ácido hexanoico; (d) ácido propenoico.

19.20 Dê as estruturas de: (a) ácido 2-metil-propanoico; (b) ácido 2,2-diclorobutanoico; (c) ácido 2,2,2-trifluoro-etanoico; (d) ácido 4,4-dimetil-pentanoico.

19.21 Dê os nomes sistemáticos das seguintes aminas: (a) CH_3NH_2; (b) $(CH_3CH_2)_2NH$; (c) *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$

19.22 Dê os nomes sistemáticos das seguintes aminas: (a) $CH_3CH_2CH_2NH_2$; (b) $(CH_3CH_2)_4N^+$; (c) *p*-$ClC_6H_4NH_2$.

19.23 Escreva as fórmulas estruturais das seguintes aminas: (a) o-metil-fenilamina, (b) trietilamina, (c) íon tetrametilamônio.

19.24 Escreva as fórmulas estruturais das seguintes aminas: (a) metil-propilamina, (b) dimetilamina; (c) *m*-metil-fenilamina.

Padrões de reatividade e grupos funcionais

19.25 Quais das seguintes moléculas ou íons podem funcionar como nucleófilo em uma reação de substituição nucleofílica? (a) NH_3; (b) CO_2; (c) Br^-; (d) SiH_4?

19.26 Quais das seguintes moléculas ou íons podem funcionar como nucleófilo em uma reação de substituição nucleofílica? (a) OH^-; (b) NH_4^+; (c) NH_2^-, H_2O?

19.27 Sugira um álcool que poderia ser usado na preparação dos seguintes compostos e indique como a reação seria feita: (a) etanal; (b) 2-octanona; (c) 5-metil-octanal.

19.28 Sugira um álcool que poderia ser usado na preparação dos seguintes compostos e indique como a reação seria feita. (a) propanal; (b) 2-pentanona; (c) 5-etil-3-nonanona.

19.29 Dê a estrutura do produto principal formado nas seguintes reações de condensação: (a) ácido butanoico com 2-propanol; (b) ácido etanoico com 1-pentanol; (c) ácido hexanoico com etil-metilamina; (d) ácido etanoico com propilamina.

19.30 Dê a estrutura do produto principal formado nas seguintes reações de condensação: (a) ácido octanoico com metanol; (b) ácido propanoico com etanol; (c) ácido propanoico com metilamina; (d) ácido metanoico com dietilamina.

19.31 Classifique cada uma das seguintes reações como (1) uma reação de adição, (2) uma reação de substituição nucleofílica, (3) uma reação de substituição eletrofílica, (4) uma reação de condensação: (a) a reação de 1-buteno com cloro na ausência de luz; (b) a polimerização do aminoácido glicina; (c) a hidrogenação de 1-butino; (d) a polimerização do estireno, $CH_2CHC_6H_5$; (e) a reação de metilamina com ácido butanoico.

19.32 Classifique cada uma das seguintes reações como (1) uma reação de adição, (2) uma reação de substituição nucleofílica, (3) uma reação de substituição eletrofílica, (4) uma reação de condensação: (a) a reação do ácido tereftálico com 1,2-etanodiol; (b) a reação de 3-cloro-hexano com hidróxido de sódio concentrado; (c) a reação de água com 2-iodo-2-metil-propano; (d) a reação de ácido propanoico com etanol; a reação de tolueno com bromo na presença de $FeBr_3$.

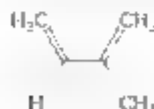
19.33 Você recebeu amostras de propanal, 2-propanona e ácido etanoico. Descreva como você usaria testes químicos, como indicadores ácido-base ou agentes oxidantes, para distinguir os três compostos.

19.34 Você recebeu amostras de 1-propanol, pentano e ácido etanoico. Descreva como você usaria testes químicos, como a solubilidade em água ou indicadores ácido-base, para distinguir os três compostos.

19.35 Coloque os seguintes ácidos na ordem de acidez: $ClCH_2COOH$, Cl_3CCOOH, CH_3COOH e CH_3CH_2COOH. Justifique sua resposta.

19.36 Coloque metilamina, dimetilamina e dietilamina na ordem crescente de basicidade. Explique sua resposta. Use critérios de estrutura molecular.

Polímeros

19.37 Esquematize três unidades repetidas do polímero formado por: (a) $CH_2{=}C(CH_3)_2$; (b) $CH_2{=}CHCN$; (c) isopreno,

19.38 Esquematize três unidades repetidas do polímero formado por: (a) tetrafluoro-eteno; (b) fenil-eteno; (c) $CH_3CH{=}CHCH_3$.

19.39 Uma poliamida tem a unidade repetitiva $-(COC_6H_4CONHC_6H_4NH)_n-$. Identifique os monômeros da poliamida.

19.40 Um poliéster tem a unidade repetida $-(OCH_2C_6H_4OOCC_6H_4CO)_n-$. Identifique os monômeros do poliéster.

19.41 Escreva as fórmulas estruturais dos monômeros dos seguintes polímeros, para os quais é dada a unidade repetitiva: (a) poli(cloreto de vinila) (PVC), $-(CHClCH_2)_n-$; (b) Kel-F, $-(CFClCF_2)_n-$.

19.42 Escreva as fórmulas estruturais dos monômeros dos seguintes polímeros, para os quais é dada a unidade repetitiva: (a) um polímero usado para fazer tapetes, $-(OC(CH_2)_2-CO)_n-$; (b) $-(CH(CH_3)CH_2)_n-$; (c) um polipeptídeo, $-(NHCH_2CO)_n-$.

19.43 Escreva a fórmula estrutural de duas unidades do polímero formado a partir de (a) a reação de ácido oxálico (ácido etanodioico), HOOCCOOH, com 1,4-diaminobutano, $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$; (b) a polimerização do aminoácido alanina (ácido 2-aminopropanoico).

19.44 Escreva a fórmula estrutural de duas unidades do polímero formado a partir de (a) reação do ácido tereftálico com 1,2-diaminoetano, $H_2NCH_2CH_2NH_2$; (b) polimerização de ácido 4-hidróxi-benzoico.

Ácido tereftálico   Ácido 4-hidróxi-benzoico

19.45 Identifique o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: −BBBBAA−.

19.46 Identifique o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: −AABABBAA−.

19.47 Por que os polímeros não têm massa molar definida? Como o fato de os polímeros terem massa molecular média afeta seus pontos de fusão?

19.48 Coloque os seguintes polímeros na ordem crescente de valor como fibras: poliésteres, poliamidas, polialquenos. Explique seu raciocínio.

19.49 Como a massa molecular média afeta as seguintes características dos polímeros? (a) ponto de amolecimento; (b) viscosidade; (c) resistência.

19.50 Como a polaridade das cadeias laterais afeta as seguintes características dos polímeros? (a) ponto de amolecimento; (b) viscosidade; (c) resistência.

19.51 Descreva como a linearidade da cadeia do polímero afeta sua resistência.

19.52 Descreva como as ligações cruzadas afetam a elasticidade e a rigidez de um polímero.

Compostos biológicos

19.53 (a) Dê a estrutura da ligação peptídica dos aminoácidos nas proteínas. (b) Identifique o grupo funcional formado. (c) Identifique o tipo de polímero formado (de adição ou de condensação).

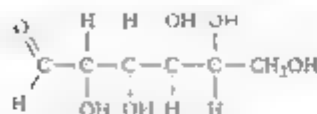
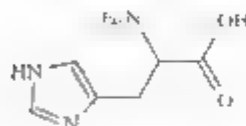
19.54 Dê a estrutura da ligação entre unidades de glicose que cria a amilose. (b) Identifique o grupo funcional formado. (c) Identifique o tipo de polímero formado (de adição ou de condensação).

19.55 Especifique os aminoácidos da Tabela 19.4 que contêm substituintes capazes de formar ligações hidrogênio. Essa interação contribui para as estruturas terciárias das proteínas.

19.56 Especifique os aminoácidos da Tabela 19.4 que contêm substituintes não polares. Esses grupos podem contribuir para a estrutura terciária de uma proteína, evitando o contato com a água.

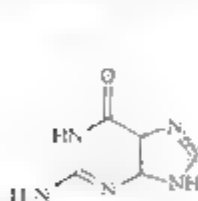
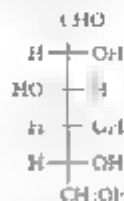
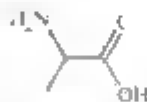
19.57 Dê a estrutura do peptídeo formado pela reação do grupo ácido da tirosina com o grupo amino da glicina.

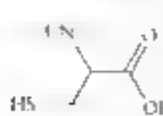
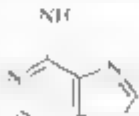
19.58 Dê a estrutura do peptídeo formado pela reação do grupo ácido da glicina com o grupo amino da tirosina.

19.59 Identifique (a) os grupos funcionais e (b) os átomos de carbono quirais da molécula de manose dada abaixo.

19.60 Identifique (a) os grupos funcionais e (b) os átomos de carbono quirais da molécula de histidina dada abaixo.

19.61 Escreva a sequência de ácidos nucleicos complementares que formariam um par com as seguintes sequências de DNA: (a) CATGAGTTA; (b) TGAATTGCA.

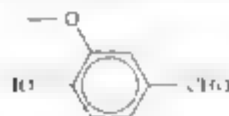
19.62 Escreva a sequência de ácidos nucleicos complementares que formariam um par com as seguintes sequências de DNA: (a) ATTAGATCAT; (b) GACTAGGATCT.

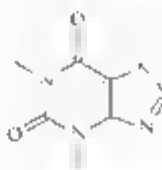
Exercícios integrados

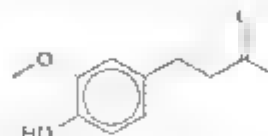
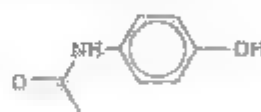
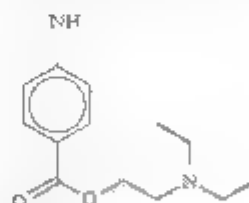
19.63 Escreva a fórmula dos compostos representados por cada uma das seguintes estruturas em linha:

(a) Guanina (b) D-Glicose (c) Alanina

19.64 Escreva a fórmula dos compostos representados por cada uma das seguintes estruturas em linha:

(a) Cisteína (b) Adenina (c) Eugenol

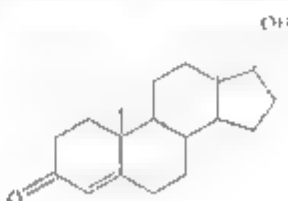
19.65 Identifique todos os grupos funcionais dos seguintes compostos.

(a) vanilina, o composto responsável pelo sabor da baunilha,

(b) carvona, o composto responsável pelo sabor da hortelã,

(c) cafeína, o estimulante do café, chá e refrigerantes de cola,

19.66 Identifique todos os grupos funcionais nos seguintes compostos:

(a) zingerona, o componente odorífero e picante do gengibre,

(b) tilenol, um analgésico,

(c) procaína, um anestésico local,

19.67 Identifique os átomos de carbono quirais dos seguintes compostos.

(a) cânfora, usada em unguentos refrescantes,

(b) testosterona, um hormônio sexual masculino,

19.68 Identifique os átomos de carbono quirais dos seguintes compostos:

(a) mentol, que dá o sabor de hortelã-pimenta,

(b) estradiol, um hormônio sexual feminino,

19.69 Dê a estrutura de cada uma das seguintes moléculas e identifique os átomos de carbono quirais: (a) cocaína, um narcótico e anestésico local; (b) aflatoxina B2, uma toxina e carcinogênico de ocorrência natural em amendoins, como subproduto do crescimento de fungos do gênero *Aspergillus*.

19.70 Dê a estrutura de linhas de cada uma das seguintes moléculas e identifique os átomos de carbono quirais: (a) cefalosporina C, tóxica para estafilococos resistentes à penicilina, (b) tromboxana A2, uma substância que promove a coagulação do sangue.

19.71 Três compostos que poderiam ser produzidos biologicamente e usados como combustíveis são a metilamina, H_2NCH_3, um gás produzido em salmouras de arenque e urina de animais, dimetil-éter, CH_3OCH_3, um gás produzido a partir de metanol, e ácido acético, H_3CCOOH, um líquido ($\Delta H_{vap} = 23{,}70$ kJ·mol^{-1}) obtido na fermentação de açúcares. (a) Desenhe a estrutura de Lewis destes compostos. (b) Use entalpias de ligação para calcular a entalpia de combustão específica de cada combustível (a entalpia de combustão por grama de combustível), supondo que eles queimam para produzir o gás CO_2, o líquido H_2O e, no caso da glicina, N_2. (c) Procure esses compostos e sua toxidez em livros de referência como *The Merck Index* ou o *Handbook of Chemistry and Physics*. Será que algum deles seria um combustível útil na forma pura?

19.72 Um imposto sobre o carbono já foi proposto para limitar as emissões de dióxido de carbono. Se o combustível fosse taxado a US$100,00 por tonelada (1 t = 10^3 kg), qual seria o imposto sobre 10,0 kg de (a) metano, (b) octano, um componente importante da gasolina, (c) etanol, (d) turfa (aproximadamente 50% de carbono), (e) carvão antracito (aproximadamente 95% de carbono).

19.73 (a) Escreva as fórmulas estruturais do dietil-éter e do 1-butanol (note que eles são isômeros). (b) O ponto de ebulição do 1-butanol é 117°C, superior ao do éter dietílico (35°C), mas a solubilidade de ambos os compostos em água é, aproximadamente, 8 g por 100 mL. Justifique essas observações.

19.74 Examine as seguintes moléculas orgânicas, que têm aproximadamente a mesma massa molar, mas grupos funcionais diferentes: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH_2COOCH_3$, $CH_3CH_2COCH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$. (a) Dê uma estrutura de Lewis para cada molécula, nomeie-a e classifique-a por grupo funcional. (b) Quais das moléculas são isômeros? Alguma é quiral? Se positivo, quais? (c) Liste os tipos de forças intermoleculares relevantes em cada molécula. (d) Use suas respostas das partes (a) e (b) para predizer os pontos de ebulição relativos das moléculas.

19.75 Escreva a fórmula estrutural do produto de (a) a reação do glicerol (1,2,3-tri-hidróxi-propano) com o ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, que leva a uma gordura saturada; (b) a oxidação do álcool 4-hidróxi-benzílico por dicromato de sódio em um solvente orgânico ácido.

19.76 Os feromônios são comumente chamados de compostos da atração sexual, embora eles também tenham funções de sinalização mais complexas. A estrutura de um feromônio da abelha rainha é *trans*-$CH_3CO(CH_2)_5CH{=}CHCOOH$. (a) Escreva a fórmula estrutural do feromônio. (b) Identifique e nomeie os grupos funcionais da molécula.

19.77 Escreva as fórmulas estruturais condensadas dos produtos principais das reações que ocorrem quando: (a) o etilenoglicol, 1,2-etanodiol, é aquecido com o ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$; (b) o etanol é aquecido com o ácido oxálico, HOOCCOOH; (c) o 1-butanol é aquecido com o ácido propanoico.

19.78 Os valores de pK_a do fenol, *o*-nitro-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol são 9,89; 7,17; 8,28 e 7,15, respectivamente. Explique a origem das diferenças de pK_a.

19.79 As resinas acrílicas são materiais poliméricos usados para fabricar roupas quentes, porém leves. A pressão osmótica de uma solução preparada pela dissolução de 47,7 g de uma resina acrílica em água suficiente para 500. mL de uma solução em água é 0,325 atm em 25°C. (a) Qual é a massa molar média do polímero? (b) Quantos monômeros compõem uma molécula "média"? A unidade repetida dessa resina acrílica é $-CH_2CH(CN)-$. (c) Qual seria a pressão de vapor da solução se a pressão de vapor da água pura em 25°C é 0,0313 atm? (considere a densidade da solução igual a 1,00 g·cm^{-3}). (d) Que técnica (osmometria ou abaixamento da pressão de vapor) você preferiria para a determinação de massas molares tão altas como as das resinas acrílicas? Por quê?

19.80 A massa molar média de uma amostra de polipropileno foi determinada medindo-se a pressão osmótica de 500 mL de uma solução contendo 3,16 g de polipropileno em benzeno. Observou-se a pressão de 0,0112 atm em 25°C. (a) Qual é a massa molar média do polímero? (b) Quantas unidades propeno com fórmula $-CH(CH_3)CH_2-$ foram necessárias para formar, na média, cada cadeia? (c) Se a amostra só contivesse cadeias lineares e os comprimentos das ligações carbono-carbono no polímero fosse igual a seu valor médio, qual seria o comprimento médio das ligações?

19.81 (a) Explique as diferenças entre as estruturas primária, secundária, terciária e quaternária de uma proteína. (b) Identifique as forças que agem para manter cada estrutura em posição como ligações covalentes ou forças intermoleculares.

19.82 Os halogenoalcanos podem reagir com íons hidróxido para sofrer deslocamento nucleofílico do íon halogeneto e formar um álcool. Uma complicação dessas reações é a competição com reações de eliminação (veja a Seção 18.5). (a) Prediga os produtos possíveis da reação de 2-bromo-pentano com hidróxido de sódio. (b) O que pode ser feito para favorecer a reação de substituição em relação à eliminação, ou vice-versa?

19.83 A forma protonada da glicina ($^+H_3NCH_2COOH$) tem $K_{a1} = 4{,}47 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}66 \times 10^{-10}$. (a) Escreva as equações químicas do equilíbrio de transferência de próton. (b) Qual é a forma predominante da glicina em solução em pH = 2, pH = 5, e pH = 12?

19.84 No grupo amida, a rotação da ligação C–N é restrita, logo os átomos de C, N e O daquele grupo estão normalmente no mesmo plano. A rigidez ajuda a formar a estrutura primária das proteínas. O aminoácido glicina pode formar um dipeptídeo com dois monômeros glicina. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do dipeptídeo. (b) Como estruturas de ressonância podem explicar a rotação restrita e desenhe uma segunda forma de ressonância para o dipeptídeo.

19.85 Explique o processo de polimerização por condensação. Qual é a diferença entre o polímero obtido da reação do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico com o etilenoglicol e o Dacron?

19.86 A massa molecular média de um par de nucleotídeos em ligação hidrogênio é 625 $g \cdot mol^{-1}$. Cada par sucessivo ocupa a distância de 340 pm na cadeia. Se o comprimento total de uma fita da molécula de DNA é 0,299 m, qual é a massa molar da molécula?

19.87 Um fragmento de proteína foi analisado. Encontrou-se a sequência Glu-Leu-Asp. Desenhe a estrutura de Lewis desse segmento, assinalando as ligações peptídicas.

19.88 A ferritina é uma proteína globular que armazena o ferro na forma Fe^{3+}. Para deixar a ferritina, o íon Fe^{3+} tem de ser reduzido a Fe^{2+}. A ferritina tem dois tipos de canais pelos quais o Fe^{2+} pode sair: um "canal triplo" e um "canal quádruplo". O canal triplo é rodeado pelos aminoácidos aspartato (Asp) e glutamato (Glu), e o canal quádruplo é rodeado pelo aminoácido leucina (Leu). Por que canal o Fe^{2+} provavelmente deixa a proteína? Explique seu raciocínio.

19.89 Um óleo de silicone que está sendo estudado para uso em membros artificiais tem uma estrutura em que cada átomo de silício no esqueleto $-(O-Si-O-Si-)_n-$ está ligado a dois grupos metila (veja a Fig. 19.18). Desenhe a estrutura molecular de três unidades repetidas desse óleo.

19.90 Os polifosfazenos, que estão sendo usados como polímeros termorresistentes na indústria aeroespacial e como plataforma flexível para a regeneração de ossos, são polímeros inorgânicos com a unidade repetida $(-PR_2{=}N-)_n$, em que R representa cadeias laterais como $-CH_3$, por exemplo. Que diferenças em propriedades você esperaria entre o polifosfazeno com cadeias laterais metila e o polímero de silicone correspondente (veja a Figura 19.18)? Explique seu raciocínio.

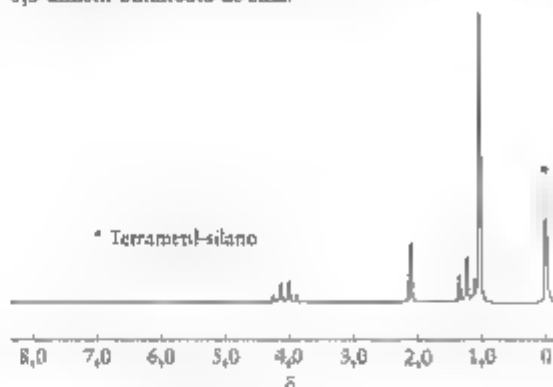
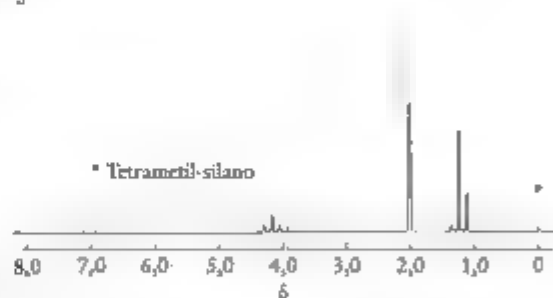
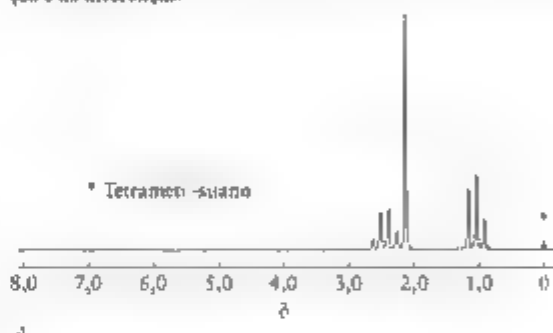
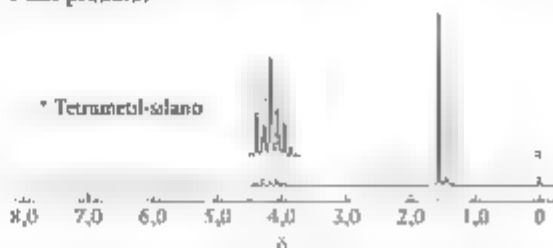
19.91 O monômero do polímero condutor polianilina é o composto anilina (aminobenzeno). (a) Dê a fórmula estrutural do monômero anilina. Qual é a hibridação do átomo de N em (b) anilina? (c) polianilina? (d) Indique a localização dos pares de elétrons isolados da polianilina, se houver algum. Será que os átomos de N ajudam a transportar corrente? Explique seu raciocínio. Veja o Quadro 19.1

19.92 As fibras do polímero condutor polipirrol formam um tecido de camuflagem contra os radares. Como ele absorve micro-ondas, sem refleti-las até a fonte, o tecido parece um trecho de espaço vazio quando examinado com o radar. (a) Qual é a hibridação dos átomos de N do polipirrol? (b) Explique por que o polipirrol absorve radiação de micro-ondas, o que não acontece com moléculas orgânicas pequenas. Veja o Quadro 19.1 para a estrutura do polipirrol.

Veja, para cada um dos seguintes exercícios, a Técnica Principal 7, Ressonância Magnética Nuclear, que segue este capítulo.

19.93 Prediga as características do espectro de ¹H-RMN do etanal, CH_3CHO.

19.94 Prediga as características do espectro de ¹H-RMN do propano.

19.95 Explique as características do espectro de ¹H-RMN do 3,3-dimetil-butanoato de etila.

19.96 Os espectros ¹H-RMN de (a) 2-butanona e (b) acetato de etila são mostrados abaixo. Os espectros são muito semelhantes, mas têm algumas diferenças importantes. Explique as semelhanças e as diferenças.

19.97 Quando o propano é tratado com gás cloro, obtém-se uma mistura de produtos. Após separação da mistura e análise, um dos componentes tem o espectro de ¹H-RMN dado abaixo. Qual é esse produto?

19.98 Outros núcleos, além do próton, têm spin nuclear 1/2 e, pelo menos em princípio, podem ser apropriados para espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Use fontes-padrão

da literatura para encontrar pelo menos cinco outros elementos naturais não radioativos com spin 1/2 que poderiam ser examinados pela espectroscopia de RMN.

19.99 Um dos isótopos de carbono de ocorrência natural é apropriado para a espectroscopia de RMN. (a) Use fontes da literatura para determinar que isótopo do carbono tem spin 1/2. (b) Qual é a abundância natural desse isótopo do carbono? (c) Sabendo que somente os núcleos que têm spin nuclear podem interagir para produzir estrutura fina em um espectro de RMN, você esperaria ver o desdobramento devido às interações entre átomos de carbono vizinhos em uma molécula orgânica, como o propano, em um espectro de RMN de carbono? (d) Você esperaria ver o desdobramento do sinal de hidrogênio no espectro de ^{1}H-RMN do propano devido às interações entre os núcleos de carbono e hidrogênio? (e) Você esperaria ver o desdobramento do sinal de carbono em um espectro de RMN de carbono do propano devido às interações entre os núcleos de carbono e hidrogênio?

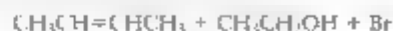
19.100 Prediga as características do espectro de ^{1}H-RMN do benzeno e dos três dicloro-benzenos isômeros. É possível distinguir os dicloro-benzenos usando somente os espectros de RMN?

19.101 O espectro de RMN de um composto pode mostrar se os átomos da molécula são equivalentes ou diferentes. Por exemplo, os átomos de hidrogênio de $CH_2{=}CH_2$ são equivalentes porque eles existem em um ambiente idêntico. Entretanto, em $CH_2{=}CHCl$, os dois átomos de hidrogênio ligados ao mesmo carbono são equivalentes, porém são diferentes do átomo de hidrogênio ligado ao outro átomo de carbono. Prediga quantos tipos diferentes de átomos de hidrogênio podem ser identificados no espectro de ^{1}H-RMN das seguintes moléculas: (a) C_2H_6; (b) *cis*-$C_2H_2Cl_2$; (c) *trans*-$C_2H_2Cl_2$; (d) CH_3OH. (e) Na molécula C_2H_5Cl, os átomos de hidrogênio seriam todos diferentes se a molécula existisse apenas em uma conformação. Entretanto, somente dois tipos de átomos de hidrogênio são observados. Apresente uma explicação.

Ligações com a química

19.102 A redução de resíduos é um objetivo importante do movimento da química verde. Em muitas reações químicas da indústria, nem todos os átomos necessários para a reação aparecem no produto. Alguns entram nos subprodutos e são desperdiçados. A "economia de átomos" é o uso do menor número possível de átomos para chegar ao produto final e é calculada como uma percentagem, usando economia de átomos = (massa do produto desejado obtida)/(massa de todos os reagentes consumidos) × 100%.

(a) Suponha a seguinte síntese de $CH_3CH{=}CHCH_3$:

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3CH_2O^- \xrightarrow{\text{etanol}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2OH + Br^-$$

Identifique o tipo de reação (substituição, eliminação, adição).

(b) Nomeie os reagentes e produtos orgânicos.

(c) O íon $CH_3CH_2O^-$ funciona como nucleófilo, eletrófilo ou ambos?

(d) Calcule a economia de átomos, supondo 100% de rendimento.

(e) Uma síntese alternativa de $CH_3CH{=}CHCH_3$ é

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3O^- \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3OH + Br^-$$

Calcule a economia de átomos desta reação, supondo 100% de rendimento.

(f) Outra síntese alternativa de $CH_3CH{=}CHCH_3$ é

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3S^- \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3SH + Br^-$$

Calcule a economia de átomos desta reação, supondo 100% de rendimento.

(g) Qual das três reações produz a menor massa de resíduos? Qual produz a maior?

(h) Suponha que você fez as três sínteses, começando com 50,0 g de $CH_3CH_2CHBrCH_3$ e o segundo reagente sempre em excesso. Seus rendimentos de $CH_3CH{=}CHCH_3$ nas três reações são: (a) 16,2 g; (b) 15,4 g; (c) 13,1 g. Calcule o rendimento percentual e a economia de átomos experimental das reações.

(i) Que reação você recomendaria ao fabricante? Explique seu raciocínio.

TÉCNICA PRINCIPAL 7 Ressonância magnética nuclear

A ***ressonância magnética nuclear*** (RMN) é a principal técnica de identificação de compostos orgânicos e está entre as técnicas mais importantes de determinação de suas estruturas. A técnica também foi desenvolvida como *ressonância magnética de imagem* (RMI), um procedimento de diagnóstico em Medicina.

Técnica

Muitos núcleos atômicos comportam-se como pequenos ímãs, com energias que dependem de sua orientação em um campo magnético. Um espectrômetro de RMN detecta as transições que ocorrem entre esses níveis de energia. O núcleo mais usado na RMN é o do hidrogênio e iremos nos concentrar nele. Dois outros núcleos muito comuns, os de carbono-12 e oxigênio-16, não são magnéticos e são invisíveis na RMN.

Como os elétrons, os prótons têm a propriedade de spin que, para simplificar, pode ser considerado um movimento real de rotação. Como o próton tem carga elétrica e como uma carga elétrica em movimento gera um campo magnético, o hidrogênio age como um diminuto ímã, que pode adotar uma de duas orientações, ↑ (ou α) e ↓ (ou β). Se um campo magnético externo for aplicado, essas duas orientações correspondem a energias diferentes.

Se a amostra é exposta à radiação eletromagnética, os núcleos mudam de uma orientação para outra quando a energia dos fótons incidentes (que é $h\nu$, em que ν é a frequência da radiação) é igual à diferença de energia entre as duas orientações de spin. O forte acoplamento entre os núcleos e a radiação quando essa condição é satisfeita é chamada de *ressonância*. Quando ela ocorre, a radiação é fortemente absorvida e um pico fino é observado no sinal de saída do detector. Ímãs supercondutores são usados para gerar campos magnéticos muito intensos e a ressonância exige radiação de radiofrequência da ordem de 500 MHz.

Cada hidrogênio do composto entra em ressonância em uma frequência relacionada a seu ambiente na molécula. A Figura 1, por exemplo, mostra o espectro de RMN do etanol. Existem três grupos de picos e um padrão característico de desdobramento em cada grupo. Como todos os compostos têm uma "impressão digital", ou padrão de picos característicos, em RMN, muitos deles podem ser reconhecidos pela comparação entre o padrão observado e uma coleção de padrões de substâncias conhecidas ou pelo cálculo do padrão de linhas esperado.

Deslocamento químico

A separação da absorção em grupos de linhas é decorrente da presença de átomos de hidrogênio em diferentes ambientes na molécula. Assim, no etanol, CH_3CH_2OH, três hidrogênios estão no grupo metila (CH_3), dois no grupo metileno (CH_2) e um no grupo hidroxila (OH). O campo magnético externo age sobre os elétrons desses três grupos e provoca sua circulação pela molécula. Essas partículas carregadas circulantes dão origem a um campo magnético adicional e os hidrogênios de cada

FIGURA 1 Espectro de RMN do etanol. As letras vermelhas correspondem aos hidrogênios que dão origem aos picos associados.

um dos três grupos experimentam um campo magnético local, que é diferente do campo magnético externo. Como a estrutura eletrônica é diferente em cada grupo, os hidrogênios de cada grupo experimentam campos magnéticos locais ligeiramente diferentes. Como resultado, campos ligeiramente diferentes de radiofrequência são necessários para que eles entrem em ressonância, gerando os três grupos de picos observados no espectro de RMN.

Dizemos que cada grupo de hidrogênios tem um *deslocamento químico* característico. Medir o deslocamento químico ajuda a identificar o tipo de grupo responsável pela absorção e indica os grupos que estão presentes na molécula. O deslocamento químico de um grupo de linhas é expresso em termos da *escala* δ (escala delta), que mede a diferença entre a frequência de ressonância entre a amostra, (ν) e um padrão ($\nu°$):

$$\delta = \frac{\nu - \nu°}{\nu°} \times 10^6$$

O padrão em geral é o tetrametil-silano, $Si(CH_3)_4$, que tem muitos hidrogênios idênticos e se dissolve em muitas amostras sem reagir. Cada grupo tem um deslocamento químico característico cujo valor preciso depende dos outros grupos ligados ao grupo de interesse. Por exemplo, se observamos uma ressonância em $\delta = 1$, podemos ter razoável confiança de que ela corresponde ao grupo metila de um álcool*.

As intensidades (alturas) relativas dos picos são proporcionais ao número de hidrogênios que representam. Os três picos do espectro do etanol, por exemplo, têm intensidades na razão 3:2:1, que é o que esperaríamos para três hidrogênios de metila, dois de metileno e um de hidroxila.

Continua

TÉCNICA PRINCIPAL 7 Ressonância magnética nuclear (Continuação)

Estrutura fina

A *estrutura fina* do espectro é o desdobramento da ressonância em picos finos. Observe que a estrutura fina do grupo metila do etanol em δ = 1 consiste em três picos com intensidades na razão 1:2:1. A estrutura fina é consequência da presença de outros núcleos magnéticos nas proximidades dos hidrogênios que estão em ressonância. A estrutura fina do grupo metila no etanol, por exemplo, é decorrente dos hidrogênios do grupo metileno vizinho.

Vamos imaginar que somos um hidrogênio do grupo metila do etanol e que podemos perceber os spins dos dois hidrogênios do grupo metileno vizinho ($-CH_2-$). Existem quatro orientações possíveis para esses dois spins: αα, αβ, βα e ββ. Suponha que nossos vizinhos têm spins αα. Esse arranjo provoca o aparecimento de um campo magnético que aumenta o campo magnético externo que experimentamos e nós (os hidrogênios de metila) entraremos em ressonância na frequência correspondente. Se nossos vizinhos forem ββ, experimentaremos um campo magnético local diferente e entraremos em ressonância em uma frequência diferente. Se nossos vizinhos forem αβ ou βα, o campo magnético provocado pelo spin α cancela o campo provocado pelo spin β e o campo local que experimentaremos será o mesmo que sofreríamos na ausência de vizinhos e nós entraremos em ressonância na frequência característica. Como existem dois arranjos que dão essa ressonância (αβ e βα), a linha central da ressonância será duas vezes mais intensa do que as duas linhas externas (que surgem quando nossos vizinhos são αα e ββ, respectivamente). Assim, esperamos uma estrutura fina 1:2:1, exatamente como observado. Se existem três hidrogênios equivalentes em um grupo vizinho (como existe para o grupo metileno do etanol que tem um grupo metila vizinho), esperamos quatro linhas com razão de intensidades 1:3:3:1, tal como é observado. Quatro hidrogênios equivalentes vizinhos dariam linhas nas intensidades 1:4:6:4:1, cinco dariam linhas nas intensidades 1:5:10:10:5:1, e assim por diante.

A ressonância da hidroxila não é desdobrada pelos outros hidrogênios da molécula porque esse hidrogênio é muito móvel. Ele pode passar de uma molécula de etanol para outra molécula de etanol ou para quaisquer das moléculas de água presentes. Como resultado, o hidrogênio não permanece em uma molécula por tempo suficiente para mostrar o desdobramento característico ou para provocar o desdobramento de outros grupos.

Ressonância magnética de imagem

A Ressonância Magnética de Imagem (RMI) é uma técnica estrutural não invasiva para sistemas complexos de moléculas, como as pessoas. Na sua forma mais simples, a RMI retrata a concentração de hidrogênios de uma amostra. Se a amostra — que pode ser um corpo humano vivo — é exposta a um campo magnético uniforme em um espectrômetro de RMN e se trabalhamos com uma resolução que não mostre os deslocamentos químicos ou a estrutura fina, então os hidrogênios darão origem a uma linha de ressonância única. Entretanto, se o campo magnético variar linearmente ao longo da amostra, os hidrogênios entrarão em ressonância em frequências diferentes, de acordo com sua localização no campo. Mais ainda, a intensidade da ressonância em um dado campo será proporcional ao número de hidrogênios que estão na localização espacial correspondente ao valor particular do campo. Se o gradiente de campo for girado em outras orientações, outros retratos da concentração de hidrogênios ao longo da amostra serão obtidos. Após várias medições, como essas, da intensidade de absorção, os dados são analisados em um computador, que constrói uma imagem bidimensional das seções examinadas da amostra. A Figura 2 mostra a distribuição de hidrogênios — na maior parte, a distribuição da água em um cérebro — e as diferentes regiões podem ser identificadas. Uma grande vantagem da RMI sobre os raios X é que o paciente é exposto apenas à radiação de radiofrequência e o dano provocado pelos raios X é evitado. Além disso, tumores invisíveis aos raios X podem ser detectados. Outra vantagem da RMI é que uma "fatia" do corpo pode ser vista sem a interferência de estruturas anteriores ou posteriores. Se uma série de "fatias" for obtida, elas podem também ser montadas em uma imagem tridimensional, muito mais precisa do que é possível com raios X.

FIGURA 2 Imagem RMI de um cérebro humano. O paciente é submetido a um campo magnético forte. Os detectores podem girar em torno da cabeça do paciente, o que permite registrar os sinais obtidos em diferentes posições.

Exercícios relacionados: 19.93 – 19.101

*Você encontrará muitas vezes os deslocamentos químicos expressos em partes por milhão, ou ppm. Assim, δ = 1 ppm para a ressonância do grupo metila. Ignore o ppm nos cálculos.

Apêndice 1: Símbolos, Unidades e Técnicas Matemáticas

1A SÍMBOLOS

As quantidades físicas são representadas por um símbolo itálico ou grego (como *m* para massa, não m). A Tabela 1 lista a maior parte dos símbolos usados neste livro-texto juntamente com suas unidades (veja também o Apêndice 1B). Os símbolos podem ser modificados por subscritos, como estabelecido na Tabela 2. As constantes fundamentais não foram incluídas nas listas, mas podem ser encontradas ao final do livro.

TABELA 1 Símbolos e unidades comuns

Símbolo	Quantidade física	Unidade SI
α (alfa)	polarizabilidade	$C^2{\cdot}m^2{\cdot}J^{-1}$
γ (gama)	tensão superficial	$N{\cdot}m^{-1}$
δ (delta)	deslocamento químico	—
θ (teta)	colatitude	grau, rad
λ (lambda)	comprimento de onda	m
μ (mu)	momento de dipolo	C·m
ν (nu)	frequência	Hz
Π (pi)	pressão osmótica	Pa
σ (sigma)	seção transversal	m^2
ϕ (fi)	azimute	grau (°), rad
χ (chi)	eletronegatividade	—
ψ (psi)	função de onda	$m^{-n/2}$ (em *n* dimensões)
a	atividade	—
	parâmetro de van der Waals	$L^2{\cdot}atm{\cdot}mol^{-2}$
	parâmetro da célula unitária	m
A	área	m^2
	número de massa	—
	constante de Madelung	—
b	molalidade	$mol{\cdot}kg^{-1}$, "m"
	parâmetro de van der Waals	$L{\cdot}mol^{-1}$
B	segundo coeficiente do virial	$L{\cdot}mol^{-1}$
C	capacidade calorífica	$J{\cdot}K^{-1}$
	terceiro coeficiente do virial	$L^2{\cdot}mol^{-2}$
c	concentração molar, molaridade	$mol{\cdot}L^{-1}$, "M"
c_2	segunda constante de radiação	K·m
d	densidade	$kg{\cdot}m^{-3}$ ($g{\cdot}cm^{-3}$)
	comprimento da diagonal da célula unitária	m
E	energia	J
	potencial de eletrodo	V
E_a	energia de ativação	$J{\cdot}mol^{-1}$ ($kJ{\cdot}mol^{-1}$)
E_{lig}	energia de ligação nuclear	J
$E_{célula}$	potencial de célula	V
E_{ae}	afinidade eletrônica	$J{\cdot}mol^{-1}$ ($kJ{\cdot}mol^{-1}$)
E_c	energia cinética	J
E_p	energia potencial	J
e	carga elementar	C
F	força	N
G	energia livre de Gibbs	J

(continua)

TABELA 1 Símbolos e unidades comuns *(continuação)*

Símbolo	Quantidade física	Unidade SI
H	entalpia	J
h	altura	m
I	energia de ionização	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
	corrente elétrica	A ($C \cdot s^{-1}$)
i	fator i	—
[J]	molaridade, concentração molar	$mol \cdot L^{-1}$, "M"
k	constante de velocidade	(depende da ordem)
	constante de decaimento	s^{-1}
k_b	constante do ponto de ebulição	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
k_f	constante do ponto de congelamento	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
k_H	constante da lei de Henry	$mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$
K	constante de equilíbrio	—
K_a	constante de acidez	—
K_b	constante de basicidade	—
K_c	constante de equilíbrio	—
K_f	constante de formação	—
K_M	constante de Michaelis	$mol \cdot L^{-1}$
K_P	constante de equilíbrio	—
K_{ps}	produto de solubilidade	—
K_w	constante da autoprotólise da água	
l, L	comprimento	m
m	massa	kg
M	massa molar	$kg \cdot mol^{-1}$ ($g \cdot mol^{-1}$)
N	número de entidades	—
n	quantidade de substância	mol
p	momento linear	$kg \cdot m \cdot s^{-1}$
P	pressão	Pa
P_A	pressão parcial	Pa
q	calor	J
Q	carga elétrica	C
	quociente de reação	—
	eficiência biológica relativa	—
r	raio	m
R	função de onda radial	$m^{-3/2}$
S	entropia	$J \cdot K^{-1}$
	solubilidade molar	$mol \cdot L^{-1}$
s	solubilidade molar adimensional	
t	tempo	s
$t_{1/2}$	meia-vida	s
T	temperatura absoluta	K
U	energia interna	J
v	velocidade	$m \cdot s^{-1}$
V	volume	m^3 (L)
w	trabalho	J
x_A	fração molar	—
Y	função de onda angular	—
Z	fator de compressão	—
	número atômico	

TABELA 2 Subscritos dos símbolos

Subscrito	Significado	Exemplo (unidades)
a	ácido	constante de acidez, K_a
b	base	constante de basicidade, K_b
	em ebulição	temperatura de ebulição, T_b (K)
B	ligação	entalpia de ligação, ΔH_B ($kJ \cdot mol^{-1}$)
lig	em ligação	energia de ligação, E_{lig} (eV)

(continua)

TABELA 2 Subscritos dos símbolos *(continuação)*

Subscrito	Significado	Exemplo (unidades)
c	concentração	constante de equilíbrio, K_c
	combustão	entalpia de combustão, ΔH_c ($kJ\cdot mol^{-1}$)
	crítica	temperatura crítica, T_c (K)
e	trabalho de não expansão (extra)	trabalho elétrico, w_e (J)
f	formação	entalpia de formação, ΔH_f ($kJ\cdot mol^{-1}$)
		constante de formação, K_f
	congelamento	temperatura de congelamento, T_f (K)
fus	fusão	entalpia de fusão, ΔH_{fus} ($kJ\cdot mol^{-1}$)
H	Henry	constante da lei de Henry, k_H
In	indicador	constante do indicador, K_{In}
c	cinética	energia cinética, E_c (J)
L	rede	entalpia de rede, ΔH_L ($kJ\cdot mol^{-1}$)
m	molar	volume molar, $V_m = V/n$ ($L\cdot mol^{-1}$)
M	Michaelis	constante de Michaelis, K_M
mis	mistura	entalpia de mistura, ΔH_{mis} ($kJ\cdot mol^{-1}$)
p	potencial	energia potencial, E_p (J)
P	pressão constante	capacidade calorífica sob pressão constante, C_P ($J\cdot K^{-1}$)
r	reação	entalpia de reação, ΔH_r ($kJ\cdot mol^{-1}$)
s	específica	capacidade calorífica específica, $C_s = C/m$ ($J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$)
sol	solução	entalpia de solução, ΔH_{sol} ($kJ\cdot mol^{-1}$)
ps	produto de solubilidade	produto de solubilidade, K_{ps}
sub	sublimação	entalpia de sublimação, ΔH_{sub} ($kJ\cdot mol^{-1}$)
tot	total	entropia total, S_{tot} ($J\cdot K^{-1}$)
V	volume constante	capacidade calorífica em volume constante, C_V ($J\cdot K^{-1}$)
vap	vaporização	entalpia de vaporização, ΔH_{vap} ($kJ\cdot mol^{-1}$)
viz	vizinhança	entropia da vizinhança, S_{viz} ($J\cdot K^{-1}$)
w	água	constante de autoprotólise da água, K_w
0	inicial	concentração inicial, $[A]_0$
	estado fundamental	função de onda, ψ_0

1B UNIDADES E CONVERSÃO DE UNIDADES

As quantidades físicas são apresentadas como um múltiplo de uma unidade definida:

Quantidade física = valor numérico × unidade

Por exemplo, um comprimento deve ser expresso como um múltiplo da unidade de comprimento, o metro, m; logo, escrevemos $l = 2{,}0$ m. Todas as unidades são expressas em letras romanas, como m para metro e s para segundo.

O Sistema Internacional (SI) é a forma do sistema métrico aceita internacionalmente. Ele define sete **unidades fundamentais** a partir das quais todas as quantidades físicas devem ser expressas:

metro, m O metro, a unidade de comprimento, é a distância percorrida pela luz durante um intervalo de tempo igual a 1/299 792.458 de um segundo.
quilograma, kg O quilograma, a unidade de massa, é a massa de um cilindro padrão mantido em um laboratório na França.
segundo, s O segundo, a unidade de tempo, é igual a 9.192.631.770 períodos de uma determinada transição espectroscópica de um átomo do césio-133.
ampere, A O ampère, a unidade de corrente elétrica, é definido em termos da força exercida entre dois fios paralelos que transportam corrente.
kelvin, K O kelvin, a unidade de temperatura, é igual a 1/273,16 da temperatura absoluta do ponto triplo da água.
mol O mol, a unidade da quantidade química, é a quantidade de substância que contém um número de entidades especificadas igual ao número de átomos que existe em exatamente 12 g de carbono-12.
candela, cd A candela, a unidade de intensidade luminosa, é definida em termos de uma fonte de luz cuidadosamente escolhida. Não usamos a candela neste livro.

Qualquer unidade pode ser modificada por um dos prefixos dados na Tabela 3, que implicam multiplicação ou divisão por uma potência de 10 da unidade. Assim, 1 mm = 10^{-3} m e 1 MK = 10^6 K. Note que todos os prefixos estão em letras romanas, não itálicas.

TABELA 3 Prefixos SI típicos

Prefixo	deca-	quilo-	mega-	giga-	tera-	peta-			
Abreviação	da	k	M	G	T	P			
Fator	10	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}			
Prefixo	deci-	centi-	mili-	micro-	nano-	pico-	femto-	atto-	zepto-
Abreviação	d	c	m	μ (mu)	n	p	f	a	z
Fator	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-15}	10^{-18}	10^{-21}

As unidades derivadas são combinações das unidades fundamentais (Seção A). A Tabela 4 lista algumas dessas unidades derivadas. Note que os nomes das unidades derivadas que correspondem a nomes de pessoas começam sempre com letra minúscula, mas a abreviação começa com letra maiúscula.

TABELA 4 Unidades derivadas com nomes especiais

Quantidade física	Nome da unidade (plural)	Abreviatura	Definição
dose absorvida	gray(s)	Gy	$J \cdot kg^{-1}$
dose equivalente	sievert(s)	Sv	$J \cdot kg^{-1}$
carga elétrica	coulomb(s)	C	$A \cdot s$
potencial elétrico	volt(s)	V	$J \cdot C^{-1}$
energia	joule(s)	J	$N \cdot m$, $kg \cdot m^{2} \cdot s^{-2}$
força	newton(s)	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
frequência	hertz*	Hz	s^{-1}
potência	watt(s)	W	$J \cdot s^{-1}$
pressão	pascal(s)	Pa	$N \cdot m^{-2}$, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
volume	litro(s)	L	dm^{3}

*O plural não recebe o s.

É frequentemente necessário converter um conjunto de unidades (por exemplo, calorias para energia, polegadas para comprimento, em unidades SI. A Tabela 5 lista algumas das conversões mais comuns. Os valores em negrito são exatos.

TABELA 5 Relações entre unidades

Quantidade física	Unidade comum	Abreviatura	Equivalente SI
massa	libra	lb	0,453 592 37 kg
	tonelada	t	**10^{3} kg (1 Mg)**
	tonelada (curta, EUA)	ton	907,184 74 kg
	tonelada (longa, Inglaterra)	ton	1.016,046 kg
comprimento	polegada	in.	**2,54 cm**
	pé	ft	**30,48 cm**
volume	quarto (EUA)	qt	0,946 352 5 L
	galão (EUA)	gal	3,785 41 L
	quarto imperial	qt	1,136 522 5 L
	galão imperial	gal	4,546 09 L
tempo	minuto	min	**60 s**
	hora	h	**3.600 s**
energia	caloria (termoquímica)	cal	**4,184 J**
	elétron-volt	eV	$1,602\ 177 \times 10^{-19}$ J
	quilowatt-hora	kWh	**$3,6 \times 10^{6}$ J**
	litro-atmosfera	L·atm	**101,325 J**
pressão	torr	Torr	133,322 Pa
	atmosfera	atm	**101 325 Pa (760 Torr)**
	bar	bar	**10^{5} Pa**
	libras/polegada quadrada	psi	6894,76 Pa
potência	cavalo-vapor	hp	745,7 W
momento de dipolo	debye	D	$3,335\ 64 \times 10^{-30}$ C.m

Como explicado na Seção A, para converter uma unidade em outra, usamos um fator de conversão da forma

$$\text{Fator de conversão} = \frac{\text{unidades necessárias}}{\text{unidades dadas}}$$

Ao usar um fator de conversão, as unidades são tratadas como se fossem quantidades algébricas: elas podem ser multiplicadas ou canceladas. Assim, as unidades do denominador ou do fator de conversão cancelam as unidades dos dados originais, deixando as unidades do numerador do fator de conversão.

A conversão de temperaturas é feita de forma ligeiramente diferente. Como o grau Fahrenheit (°F) é menor do que o grau Celsius por um fator de $\frac{5}{9}$ (porque existem 180°F entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição da água, mas somente 100°C entre os mesmos dois pontos), e porque 0°C coincide com 32°F, usamos

$$\text{Temperatura (°F)} = \left\{\tfrac{9}{5} \times \text{temperatura (°C)}\right\} + 32$$

(O número 32 é exato.) Por exemplo, para converter 37°C (a temperatura do corpo) em graus Fahrenheit, escrevemos

$$\text{Temperatura (°F)} = \left\{\tfrac{9}{5} \times 37\right\} + 32 = 99$$

e a temperatura é registrada como 99°F. Uma forma mais elaborada de escrever a mesma relação é

$$\text{Temperatura/°F} = \left\{\tfrac{9}{5} \times \text{temperatura/°C}\right\} + 32$$

Nessa expressão, tratamos as unidades de temperatura como números e as cancelamos quando apropriado. A mesma conversão passa a ser

$$\text{Temperatura/°F} = \left\{\tfrac{9}{5} \times (37\text{°C})/\text{°C}\right\} + 32$$
$$= \left\{\tfrac{9}{5} \times 37\right\} + 32 = 99$$

e multiplicando por °F temos

$$\text{Temperatura} = 99\text{°F}$$

A expressão correspondente para a conversão entre as escalas Celsius e Kelvin é

$$\text{Temperatura/°C} = \text{temperatura/K} + 273{,}15$$

(O 273,15 é exato.) Note que o tamanho do grau Celsius é igual ao do Kelvin.

1C NOTAÇÃO CIENTÍFICA

Na notação científica, os números são escritos na forma $A \times 10^a$. Aqui, A é um número decimal com um dígito diferente de zero na frente da vírgula decimal e *a* é um número inteiro. Por exemplo, 333 é escrito como $3{,}33 \times 10^2$ na notação científica, porque $10^2 = 10 \times 10 = 100$.

$$333 = 3{,}33 \times 100 = 3{,}33 \times 10^2$$

Usamos

$$10^1 = 10$$
$$10^2 = 10 \times 10 = 100$$
$$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$$
$$10^4 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10\,000$$

e assim por diante. Note que o número de zeros que segue 1 é igual à potência de 10.

Os números entre 0 e 1 são expressos da mesma maneira, porém a potência de 10 é negativa. Eles têm a forma $A \times 10^{-a}$, com $10^{-1} = 0{,}1$, e assim por diante. Logo, 0,0333 na notação decimal é $3{,}33 \times 10^{-2}$, porque

$$10^{-2} = \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{100}$$

e, portanto,

$$0{,}033 = 3{,}33 \times \frac{1}{100} = 3{,}33 \times 10^{-2}$$

Usamos

$$10^{-2} = 10^{-1} \times 10^{-1} = 0{,}01$$
$$10^{-3} = 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 0{,}001$$
$$10^{-4} = 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 0{,}0001$$

Quando uma potência negativa de 10 é escrita como um número decimal, o número de zeros que segue a vírgula decimal é um a menos do que o número (não levando em conta o sinal) ao qual 10 é elevado. Por isso, 10^{-5} é escrito como uma vírgula decimal seguida por 5 − 1 = 4 zeros e depois o algarismo 1:

$$10^{-5} = 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1}$$
$$= 0{,}00001$$

Os dígitos de uma medida a ser registrada são chamados de **algarismos significativos**. Existem dois algarismos significativos (escritos 2 as) em 1,2 cm^3 e 3 as em 1,78 g. A Seção A dos fundamentos descreve como encontrar o número de algarismos significativos em uma medida.

Alguns zeros são dígitos medidos legitimamente, mas outros só servem para marcar a posição da vírgula decimal. Zeros que seguem a vírgula decimal, como em 22,0 mL, são significativos porque foram medidos. Assim, 22,0 mL tem três as. O zero "interior" em 80,1 kg é um dígito medido; logo, 80,1 kg tem 3 as. Porém, os dígitos iniciais de 0,0025 g não são significativos, porque eles só indicam a posição da potência de 10, não são números medidos. Podemos verificar isso escrevendo a massa como $2{,}5 \times 10^{-3}$ g, que tem 2 as.

Fazemos distinção entre os resultados de medidas, que são sempre incertos, com os resultados de *contagens*, que são exatos. Por exemplo, se dizemos "12 ovos", isso significa que existem *exatamente* 12 ovos, não alguma coisa entre 11,5 e 12,5.

Ocorre ambiguidade quando números inteiros terminam em zero. Por exemplo, um comprimento igual a 400 m

tem 3 as ($4,00 \times 10^2$), 2 as ($4,0 \times 10^2$) ou 1 as (4×10^2)? Em casos como este, o uso da notação científica elimina todas as ambiguidades. Se não é conveniente usar a notação científica, usa-se um ponto decimal final para indicar que todos os dígitos à esquerda do ponto decimal são significativos. Assim, 400 m é ambíguo e não se pode dizer que tenha mais do que 1 as, a menos que outras informações sejam dadas. Entretanto, 400. m tem 3 as, sem ambiguidade.

Diferentes regras de arredondamento são necessárias para a adição (e seu inverso, a subtração) e a multiplicação (e seu inverso, a divisão). Em ambas, arredondamos os valores para o número correto de algarismos significativos.

> **Arredondamento** Nos cálculos, arredonde *para cima* se o último dígito for superior a 5 e *para baixo* se for menor do que 5. Quando o número termina em 5, arredonde sempre para o número par mais próximo. Por exemplo, 2,35 é arredondado para 2,4 e 2,65 para 2,6. Em um cálculo com muitas operações, só arredonde na última etapa. Se possível, deixe todos os dígitos na memória da calculadora até chegar ao final.
> **Adição e subtração** Na adição ou subtração, certifique-se de que o número de casas decimais do resultado é igual ao *menor número de casas decimais* dos dados. Por exemplo, 0,10 g + 0,024 g = 0,12 g.
> **Multiplicação e divisão** Na multiplicação ou divisão, tenha certeza de que o número de algarismos significativos do resultado é igual ao *menor número de algarismos significativos* dos dados. Por exemplo, (8,62 g)/(2,0 cm^3) = 4,3 $g \cdot cm^{-3}$.
> **Inteiros e números exatos** Na multiplicação ou divisão por um inteiro ou um número exato, a incerteza do resultado é dada pelo valor medido. Alguns fatores de conversão de unidades são definidos exatamente, ainda que não sejam números inteiros. Por exemplo, 1 in. é definido como *exatamente* 2,54 cm, e o 273,15 da conversão entre temperaturas Celsius e Kelvin é exato. Assim, 100,000°C é igual a 373,150 K.
> **Logaritmos e exponenciais** A mantissa de um logaritmo comum (os dígitos que seguem a vírgula decimal, veja o Apêndice 1D) tem o mesmo número de algarismos significativos que o número original. Assim, log 2,45 = 0,389. Um antilogaritmo comum de um número tem o mesmo número de algarismos significativos que a mantissa do número original. Assim, $10^{0,389} = 2,45$ e $10^{12,389} = 2,45 \times 10^{12}$. Não existe uma regra simples para obter o número correto de algarismos significativos quando são usados logaritmos naturais: um modo é converter os logaritmos naturais em logaritmos comuns e usar as regras já mencionadas.

1D EXPOENTES E LOGARITMOS

Para multiplicar números na notação científica, multiplique as partes decimais dos números e adicione as potências de 10:

$$(A \times 10^a) \times (B \times 10^b) = (A \times B) \times 10^{a+b}$$

Um exemplo é

$$(1,23 \times 10^2) \times (4,56 \times 10^3) = 1,23 \times 4,56 \times 10^{2+3}$$
$$= 5,61 \times 10^5$$

Essa regra também se aplica quando as potências de 10 são negativas:

$$1,23 \times 10^{-2} \times (4,56 \times 10^{-3}) = 1,23 \times 4,56 \times 10^{-2-3}$$
$$= 5,61 \times 10^{-5}$$

Os resultados desses cálculos são então ajustados para que um dígito preceda a vírgula decimal.

$$(4,56 \times 10^{-3}) \times (7,65 \times 10^6) = 34,88 \times 10^3$$
$$= 3,488 \times 10^4$$

Ao dividir dois números na notação científica, divida as partes decimais dos números e subtraia as potências de 10:

$$\frac{A \times 10^a}{B \times 10^b} = \frac{A}{B} \times 10^{a-b}$$

Um exemplo é

$$\frac{4,31 \times 10^5}{9,8[illegible]} = \frac{4,3[illegible]}{9,8[illegible]} \times 10^{[illegible]} = 0,437 \times 10^{-3}$$
$$= 4,3[illegible] \times 10^{[illegible]}$$

Antes de adicionar ou subtrair números na notação científica, é preciso reescrever os números como números decimais multiplicados pela mesma potência de 10:

$$1,00 \times 10^3 + 2,00 \times 10^2 = 1,00 \times 10^3 + 0,200 \times 10^3$$
$$= 1,20 \times 10^3$$

Ao elevar um número na notação científica a uma determinada potência, eleve a parte decimal do número àquela potência e multiplique a potência de 10 pelo valor daquela potência:

$$(A \times 10^a)^b = A^b \times 10^{a \times b}$$

Por exemplo, $2,88 \times 10^4$ elevado à terceira potência é

$$(2,88 \times 10^4)^3 = 2,88^3 \times (10^4)^3 = 2,88^3 \times 10^{3 \times 4}$$
$$= 23,9 \times 10^{12} = 2,39 \times 10^{13}$$

Essa regra baseia-se em que

$$(10^4)^3 = 10^4 \times 10^4 \times 10^4 = 10^{4+4+4} = 10^{3 \times 4}$$

O **logaritmo comum** de um número x, log x, é a potência à qual 10 deve ser elevado para igualar x. Assim, o logaritmo de 100 é 2, escrito como log 100 = 2, porque 10^2 = 100. O logaritmo de $1,5 \times 10^2$ é 2,18 porque

$$10^{2,18} = 10^{0,18+2} = 10^{0,18} \times 10^2 = 1,5 \times 10^2$$

O número à esquerda da vírgula decimal do logaritmo (o 2 em log ($1,5 \times 10^2$) = 2,18) é chamado de característica do logaritmo e a potência de 10 no número original (a potência 2 em $1,5 \times 10^2$). A fração decimal (os números à direita da vírgula decimal, o 0,18 do exemplo) é chamada de mantissa (do nome latino para "ajuste ao peso, contrapeso"). Ela é o logaritmo do número decimal escrito com um dígito diferente de zero à esquerda da vírgula decimal (o 1,5 do exemplo).

Distinguir a característica da mantissa é importante quando temos de decidir quantos algarismos significativos reter em um cálculo que inclui logaritmos (como no cálculo do pH). Como a potência de 10 em um número decimal

indica somente a posição da vírgula decimal e não afeta a determinação dos algarismos significativos, a característica de um logaritmo não é incluída na contagem dos algarismos significativos de um logaritmo (veja o Apêndice 1C). O número de algarismos significativos da mantissa é igual ao número de algarismos significativos do número decimal.

O **antilogaritmo comum** de um número x é o número que tem x como logaritmo comum. Na prática, antilogaritmo comum de x é simplesmente outro nome para 10^x; logo, o antilogaritmo comum de 2 é $10^2 = 100$ e o de 2,18 é

$$10^{2,18} = 10^{0,18+2} = 10^{0,18} \times 10^2 = 1,5 \times 10^2$$

O logaritmo de um número maior do que 1 é positivo e o logaritmo de um número menor do que 1 (porém maior do que 0) é negativo:

Se $x > 1$, $\log x > 0$

Se $x = 1$, $\log x = 0$

Se $x < 1$, $\log x < 0$

Os logaritmos não são definidos para 0 ou para números negativos.

O **logaritmo natural** de um número x, escrito $\ln x$, é a potência à qual o número e = 2,718. . . deve ser elevado para igualar x. Assim, $\ln 10,0 = 2,303$, significando que $e^{2,303} = 10,0$. O valor de e pode parecer uma escolha arbitrária, mas ele ocorre naturalmente em muitas expressões matemáticas e seu uso simplifica muitas fórmulas. Os logaritmos comuns e naturais são relacionados pela expressão

$$\ln x = \ln 10 \times \log x$$

Na prática, uma aproximação conveniente é

$$\ln x = 2,303 \times \log x$$

O **antilogaritmo natural** de x é normalmente chamado de **exponencial** de x; isto é, é o valor de e elevado à potência x. Assim, o antilogaritmo natural de 2,303 é $e^{2,303} = 10,0$.

As seguintes relações entre os logaritmos são úteis. Estão escritas aqui para os logaritmos comuns, mas também se aplicam aos logaritmos naturais.

Relação	Exemplo
$\log 10^x = x$	[illegible]
$\ln e^x = x$	[illegible]
$\log x + \log y = \log xy$	$\log [Ag^+] + \log [Cl^-] = \log [Ag^+][Cl^-]$
$\log x - \log y = \log (x/y)$	$\log A_0 - \log A = \log (A_0/A)$
$x \log y = \log y^x$	$2 \log [H^+] = \log ([H^+]^2)$
$\log (1/x) = -\log x$	$\log (1/[H^+]) = -\log [H^+]$

Os logaritmos são úteis na resolução de expressões da forma

$$a^x = b$$

para o desconhecido x. (Esse tipo de cálculo pode aparecer no estudo da cinética química quando a ordem do reagente está sendo determinada.) Tomemos os logaritmos de ambos os lados

$$\log a^x = \log b$$

e, usando a relação dada na tabela acima, podemos escrever

$$x \log a = \log b$$

Portanto,

$$x = \frac{\log b}{\log a}$$

1E EQUAÇÕES E GRÁFICOS

Uma **equação do segundo grau** é uma equação da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

As duas raízes da equação (as soluções) são dadas pela expressão

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

As raízes da equação também podem ser determinadas graficamente (usando uma calculadora gráfica, por exemplo) verificando quando o gráfico $y(x) = ax^2 + bx + c$ passa por $y = 0$ (Fig. 1). Quando uma equação do segundo grau aparece em um cálculo químico, só aceitamos as raízes que dão resultados fisicamente plausíveis. Por exemplo, se x é uma concentração, então tem de ser um número positivo e podemos ignorar a raiz negativa.

FIGURA 1 O gráfico de uma função da forma $y(x) = ax^2 + bx + c$ passa por $y = 0$ em dois pontos que são as duas raízes da equação do segundo grau $ax^2 + bx + c = 0$.

Um cálculo pode levar a uma equação cúbica,

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$$

É tedioso resolver as equações cúbicas exatamente; logo, é melhor usar programas matemáticos ou uma calculadora gráfica, ou mesmo um registrador e identificar as posições em que o gráfico de $y(x)$ contra x passa por $y = 0$ (Fig. 2).

Com frequência, os dados experimentais podem ser analisados de forma mais eficaz por meio de um gráfico. Em muitos casos, o melhor procedimento é encontrar uma maneira de lançar o gráfico como uma linha reta. É mais fácil verificar se os dados caem mesmo em uma linha reta, porque pequenos desvios de uma curva são muito mais difíceis de reconhecer. Além disso, é muito fácil calcular a inclinação de uma reta, extrapolar (estender) uma linha reta além dos dados e interpolar entre pontos (isto é, encontrar um valor entre dois valores medidos).

FIGURA 2 O gráfico de uma função da forma $y(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$ passa por $y = 0$ em três pontos que são as três raízes da equação cúbica $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$.

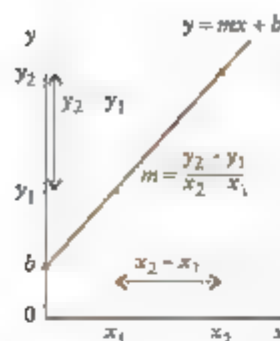



FIGURA 3 Linha reta $y(x) = mx + b$. Sua interseção com o eixo vertical em $x = 0$ é b e a inclinação é m.

A fórmula de um gráfico em linha reta de y (o eixo vertical) lançada contra x (o eixo horizontal) é

$$y = mx + b$$

Aqui b é o intercepto da linha com o eixo y (Fig. 3), isto é, o valor de y quando a linha corta o eixo vertical em $x = 0$. A inclinação do gráfico, isto é, seu gradiente, é m. A inclinação pode ser calculada pela escolha de dois pontos, x_1 e x_2, e seus valores correspondentes no eixo y, y_1 e y_2, e pela substituição dos valores na fórmula

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Como b é o intercepto e m a inclinação, a equação da linha reta é equivalente a

$$y = (\text{inclinação} \times x) + \text{intercepto}$$

Muitas das equações que encontramos no texto podem ser rearranjadas, para dar uma linha reta quando colocadas em gráfico, como se vê na tabela a seguir.

Aplicação	y	inclinação	intercepto
conversões entre escalas de temperatura	temp./°C	$= 1 \times T/\text{K}$	$-273,15$
	temp./°F	$= \frac{9}{5} \times$ temp./°C	$+32$
lei do gás ideal	P	$= nRT \times (1/V)$	
lei de velocidade integrada de primeira ordem	$\ln [A]$	$= -k \times t$	$+\ln [A]_0$
lei de velocidade integrada de segunda ordem	$1/[A]$	$= k \times t$	$+1/[A]_0$
equação de Arrhenius	$\ln k$	$= (-E_a/R) \times (1/T)$	$+\ln A$

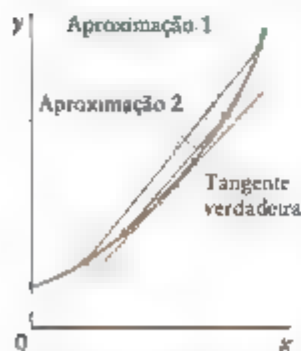



FIGURA 4 Aproximações sucessivas da tangente verdadeira são obtidas quando os dois pontos que definem a linha reta se aproximam e finalmente coincidem.

A inclinação da linha reta é a mesma em todos os pontos. Em uma curva, porém, a inclinação muda a cada ponto. A inclinação em um dado ponto é dada pela inclinação da tangente à curva naquele ponto. A tangente pode ser encontrada por uma série de aproximações, como se vê na Fig. 4. Podemos começar (aproximação 1) por desenhar um ponto na curva em cada lado do ponto de interesse (colocados em distâncias iguais no eixo x) e ligá-los por uma linha reta. Uma melhor aproximação (aproximação 2) é obtida ao movermos os dois pontos, pelo mesmo valor, na direção do ponto de interesse e desenharmos uma nova reta. A tangente exata é obtida quando os dois pontos virtualmente coincidem com o ponto de interesse. Nesse momento, a inclinação é igual à inclinação da curva no ponto de interesse. Essa técnica pode ser usada para determinar a velocidade de uma reação química em um dado instante.

1F CÁLCULO AVANÇADO

O **cálculo diferencial** é a parte da matemática que trata das inclinações das curvas e das quantidades infinitesimais. Suponha que estamos estudando uma função $y(x)$. Como vimos no Apêndice 1E, a inclinação do gráfico em um dado ponto pode ser calculada obtendo-se a linha reta que liga dois pontos x e $x + \delta x$, em que δx é pequeno. A inclinação dessa linha é

$$\text{Inclinação} = \frac{y(x + \delta x) - y(x)}{\delta x}$$

No cálculo diferencial, a inclinação de uma curva é encontrada fazendo-se a separação dos pontos ficar infinitesimal. A **primeira derivada** de uma função y com respeito a x é, então, definida como

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{y(x + \delta x) - y(x)}{\delta x}$$

em que "lim" significa o limite do que segue o símbolo – neste caso, quando x se aproxima de zero. Por exemplo, se $y(x) = x^2$,

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{(x + \delta x)^2 - x^2}{\delta x}$$

$$= \lim_{\delta x \to 0} \frac{x^2 + 2x\delta x + (\delta x)^2 - x^2}{\delta x}$$

$$= \lim_{\delta x \to 0} \frac{2x\delta x + (\delta x)^2}{\delta x} = \lim_{\delta x \to 0} (2x + \delta x) = 2x$$

Portanto, a inclinação de um gráfico da função $y = x^2$ em qualquer ponto x é $2x$. O mesmo procedimento pode ser aplicado a outras funções. Na prática, entretanto, em geral é mais conveniente consultar tabelas de primeiras derivadas que já foram obtidas. Uma seleção de funções comuns e suas primeiras derivadas é

Função, $y(x)$	Derivada, dy/dx
x^n	nx^{n-1}
$\ln x$	$1/x$
e^{ax}	ae^{ax}
sen ax	a cos ax
cos ax	$-a$ sen ax

A **segunda derivada** de uma função, representada por d^2y/dx^2, é definida do mesmo modo da primeira derivada, mas é aplicada no mesmo ponto da função obtida quando se toma a primeira derivada. Por exemplo, a segunda derivada de uma função x^2 é a primeira derivada da função $2x$, isto é, a constante 2. De forma semelhante, a segunda derivada

de sen ax é $-a^2$ sen ax, como se pode ver na tabela de derivadas. A segunda derivada é uma indicação da curvatura da função. Quando d^2y/dx^2 é positivo, o gráfico tem forma de $\smile$. Quando é negativo, o gráfico tem a forma de $\frown$. Quanto maior for a magnitude de d^2y/dx^2, maior será a curvatura do gráfico.

O cálculo integral permite a determinação da função original, dada sua primeira derivada. Assim, se sabemos que a primeira derivada é $2x$, então o cálculo integral permite deduzir que a função original é $y = x^2$ + constante. A constante é incluída porque quando diferenciamos x^2 + constante obtemos $2x$ para qualquer valor da constante. Formalmente, escrevemos

$$\int (2x)\,dx = x^2 + \text{constante}$$

Segue-se que as funções da coluna à esquerda da tabela precedente são as integrais das funções da coluna à direita. Mais formalmente, elas são as integrais indefinidas da função, em contraste com as integrais "definidas", descritas a seguir. Tabelas de integrais indefinidas podem ser consultadas para exemplos mais complexos, e programas matemáticos ou calculadoras gráficas podem ser usados para avaliá-las.

Uma integral tem uma outra interpretação importante: a integral de uma função avaliada entre dois pontos é a *área* sob o gráfico da função entre os dois pontos (Fig. 5). Por exemplo, a área sob a curva $y(x)$ = sen x entre $x = 0$ e $x = \pi$ é

FIGURA 5 A integral definida da função $y(x)$ entre $x = a$ e $x = b$ é igual à área sob a curva, definida pela curva, o eixo x e as duas linhas verticais que passam em a e b

$$\text{Área} = \int_0^{\pi} \text{sen}\, x\, dx = \Big[-\cos x + \text{constante}\Big]_0^{\pi}$$

$$= \left(\overbrace{-\cos \pi}^{1} + \text{constante}\right) - \left(\overbrace{-\cos 0} + \text{constante}\right)$$

$$= 1 + 1 = 2$$

Uma integral com os limites definidos, como neste exemplo, é chamada de integral definida (porque a constante desconhecida foi cancelada).

Apêndice 2: Dados Experimentais

2A DADOS TERMODINÂMICOS EM 25°C

Substâncias inorgânicas

Substância	Massa molar, M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação, $\Delta H_f°$ (kJ·mol^{-1})	Energia livre de Gibbs de formação, $\Delta G_f°$ (kJ·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar,* $S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})
Alumínio					
$Al(s)$	26,98	0	0	24,35	28,33
$Al^{3+}(aq)$	26,98	−524,7	−481,2	—	−321,7
$Al_2O_3(s)$	101,96	−1675,7	−1582,35	79,04	50,92
$Al(OH)_3(s)$	78,00	−1276	—	—	—
$AlCl_3(s)$	133,33	−704,2	−628,8	91,84	110,67
Antimônio					
$Sb(s)$	121,76	0	0	25,23	45,69
$SbH_3(g)$	124,78	+145,11	+147,75	41,05	232,78
$SbCl_3(g)$	228,11	−313,8	−301,2	76,69	337,80
$SbCl_5(g)$	299,01	−394,34	−334,29	121,13	401,94
Arsênio					
$As(s)$, cinzento	74,92	0	0	24,64	35,1
$As_2S_3(s)$	246,05	−169,0	−168,6	116,3	163,6
$AsO_4^{3-}(aq)$	138,92	−888,14	−648,41	—	−162,8
Bário					
$Ba(s)$	137,33	0	0	28,07	62,8
$Ba^{2+}(aq)$	137,33	−537,64	−560,77	—	+9,6
$BaO(s)$	153,33	−553,5	−525,1	47,78	70,42
$BaCO_3(s)$	197,34	−1216,3	−1137,6	85,35	112,1
$BaCO_3(aq)$	197,34	−1214,78	−1088,59	—	−47,3
Boro					
$B(s)$	10,81	0	0	11,09	5,86
$B_2O_3(s)$	69,62	−1272,8	−1193,7	62,93	53,97
$BF_3(g)$	67,81	−1137,0	−1120,3	50,46	254,12
Bromo					
$Br_2(l)$	159,80	0	0	75,69	152,23
$Br_2(g)$	159,80	+30,91	+3,11	36,02	245,46
$Br(g)$	79,90	+111,88	+82,40	20,79	175,02
$Br^-(aq)$	79,90	−121,55	−103,96	—	+82,4
$HBr(g)$	80,91	−36,40	−53,45	29,14	198,70
Cálcio					
$Ca(s)$	40,08	0	0	25,31	41,42
$Ca(g)$	40,08	+178,2	+144,3	20,79	154,88
$Ca^{2+}(aq)$	40,08	−542,83	−553,58	—	−53,1

*As entropias dos íons em solução são determinadas fazendo-se a entropia de H^+ na água igual a 0 e, então, definindo as entropias de todos os demais íons em relação a esse valor. Logo, uma entropia negativa significa que o valor é menor do que o de H^+ em água. Todas as entropias *absolutas* são positivas e nenhum sinal precisa ser dado. Todas as entropias dos íons são relativas à do H^+ e são listadas aqui com um sinal (+ ou −).

(continua)

Substâncias inorgânicas *(continuação)*

Substância	Massa molar, M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação, ΔH_f° (kJ·mol^{-1})	Energia livre de Gibbs de formação, ΔG_f° (kJ·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar, S_m° (J·K^{-1}·mol^{-1})
CaO(s)	56,08	635,09	−604,03	42,80	39,75
$Ca(OH)_2$(s)	74,10	−986,09	−898,49	87,49	83,39
$Ca(OH)_2$(aq)	74,10	1002,82	868,07		74,5
$CaCO_3$(s), calcita	100,09	−1206,9	−1128,8	81,88	92,9
$CaCO_3$(s), aragonita	100,09	1207,1	1127,8	81,25	88,7
$CaCO_3$(aq)	100,09	1219,97	1081,39	—	110,0
CaF_2(s)	78,08	1219,6	1167,3	67,03	68,87
CaF_2(aq)	78,08	1208,09	1111,15	—	80,8
$CaCl_2$(s)	110,98	−795,8	−748,1	72,59	104,6
$CaCl_2$(aq)	110,98	−877,1	−816,0	—	59,8
$CaBr_2$(s)	199,88	−682,8	−663,6	72,59	130
CaC_2(s)	64,10	59,8	−64,9	62,72	69,96
$CaSO_4$(s)	136,14	−1434,11	−1321,79	99,66	106,7
$CaSO_4$(aq)	136,14	−1452,10	−1298,10	—	−33,1
Carbono (para os compostos orgânicos, veja a próxima tabela)					
C(s), grafita	12,01	0	0	8,53	5,740
C(s), diamante	12,01	+1,895	+2,900	6,11	2,377
C(g)	12,01	+716,68	+671,26	20,84	158,10
CO(g)	28,01	110,53	137,17	29,14	197,67
CO_2(g)	44,01	393,51	394,36	37,11	213,74
CO_3^{2-}(aq)	60,01	−677,14	−527,81	—	−56,9
CCl_4(l)	153,81	−135,44	−65,21	131,75	216,40
CS_2(l)	76,15	+89,70	+65,27	75,7	151,34
HCN(g)	27,03	+135,1	+124,7	35,86	201,78
HCN(l)	27,03	+108,87	+124,97	70,63	112,84
HCN(aq)	27,03	+107,1	+119,7	—	124,7
Cério					
Ce(s)	140,12	0	0	26,94	72,0
Ce^{3+}(aq)	140,12	696,2	672,0	—	−205
Ce^{4+}(aq)	140,12	−537,2	−503,8	—	−301
Chumbo					
Pb(s)	207,2	0	0	26,44	64,81
Pb^{2+}(aq)	207,2	−1,7	−24,43	—	+10,5
PbO_2(s)	239,2	277,4	217,33	64,64	68,6
$PbSO_4$(s)	303,3	−919,94	−813,14	103,21	148,57
$PbBr_2$(s)	367,0	−278,7	−261,92	80,12	161,5
$PbBr_2$(aq)	367,0	−244,8	−232,34	—	175,3
Cloro					
Cl_2(g)	70,90	0	0	33,91	223,07
Cl(g)	35,45	+121,68	+105,68	21,84	165,20
Cl^-(aq)	35,45	−167,16	−131,23	—	+56,5
HCl(g)	36,46	92,31	95,30	29,12	186,91
HCl(aq)	36,46	−167,16	−131,23	—	56,5
Cobre					
Cu(s)	63,55	0	0	24,44	33,15
Cu^+(aq)	63,55	+71,67	+49,98	—	+40,6
Cu^{2+}(aq)	63,55	+64,77	+65,49	—	99,6
Cu_2O(s)	143,10	−168,6	−146,0	63,64	93,14
CuO(s)	79,55	157,3	129,7	42,30	42,63
$CuSO_4$(s)	159,61	−771,36	−661,8	100,0	109
$CuSO_4\cdot 5H_2O$(s)	249,69	2279,7	1879,7	280	300,4

Substância	Massa molar, M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação, $\Delta H_f°$ (kJ·mol^{-1})	Energia livre de Gibbs de formação, $\Delta G_f°$ (kJ·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar, $S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})
Deutério					
$D_2(g)$	4,028	0	0	29,20	144,96
$D_2O(g)$	20,028	−249,20	−234,54	34,27	198,34
$D_2O(l)$	20,028	−294,60	−243,44	34,27	75,94
Enxofre					
S(s), rômbico	32,06	0	0	22,64	31,80
S(s), monoclínico	32,06	+0,33	+0,1	23,6	32,6
$S^{2-}(aq)$	32,06	+33,1	+85,8	—	−14,6
$SO_2(g)$	64,06	−296,83	−300,19	39,87	248,22
$SO_3(g)$	80,06	−395,72	−371,06	50,67	256,76
$H_2SO_4(l)$	98,08	−813,99	−690,00	138,9	156,90
$SO_4^{2-}(aq)$	96,06	−909,27	−744,53	—	+20,1
$HSO_4^-(aq)$	97,07	−887,34	−755,91	—	+131,8
$H_2S(g)$	34,08	−20,63	−33,56	34,23	205,79
$H_2S(aq)$	34,08	−39,7	−27,83	—	121
$SF_6(g)$	146,06	−1209	−1105,3	97,28	291,82
Estanho					
Sn(s), branco	118,71	0	0	26,99	51,55
Sn(s), cinza	118,71	−2,09	+0,13	25,77	44,14
SnO(s)	134,71	−285,8	−256,9	44,31	56,5
$SnO_2(s)$	150,71	−580,7	−519,6	52,59	52,3
Ferro					
Fe(s)	55,84	0	0	25,10	27,28
$Fe^{2+}(aq)$	55,84	−89,1	−78,90	—	−137,7
$Fe^{3+}(aq)$	55,84	−48,5	−4,7	—	−315,9
$Fe_3O_4(s)$, magnetita	231,52	−1118,4	−1015,4	143,43	146,4
$Fe_2O_3(s)$, hematita	159,68	−824,2	−742,2	103,85	87,40
FeS(s, α)	87,90	−100,0	−100,4	50,54	60,29
FeS(aq)	87,90	—	+6,9	—	—
$FeS_2(s)$	119,96	−178,2	−166,9	62,17	52,93
Flúor					
$F_2(g)$	38,00	0	0	31,30	202,78
$F^-(aq)$	19,00	−332,63	−278,79	—	−13,8
HF(g)	20,01	−271,1	−273,2	29,13	173,78
HF(aq)	20,01	−330,08	−296,82	—	88,7
Fósforo					
P(s), branco	30,97	0	0	23,84	41,09
$P_4(g)$	123,88	+58,91	+24,44	67,15	279,98
$PH_3(g)$	33,99	+5,4	+13,4	37,11	210,23
$P_4O_{10}(s)$	283,88	−2984,0	−2697,0	—	228,86
$H_3PO_3(aq)$	81,99	−964,8	—	—	—
$H_3PO_4(l)$	97,99	−1266,9	—	—	—
$H_3PO_4(aq)$	97,99	−1288,34	−1142,54	—	158,2
$PCl_3(l)$	137,32	−319,7	−272,3	—	217,18
$PCl_3(g)$	137,32	−287,0	−267,8	71,84	311,78
$PCl_5(g)$	208,22	−374,9	−305,0	112,8	364,6
$PCl_5(s)$	208,22	−443,5	—	—	—

(continua)

Substância	Massa molar, M (g·mol⁻¹)	Entalpia de formação, ΔH_f° (kJ·mol⁻¹)	Energia livre de Gibbs de formação, ΔG_f° (kJ·mol⁻¹)	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$ (J·K⁻¹·mol⁻¹)	Entropia molar, S_m° (J·K⁻¹·mol⁻¹)
Hidrogênio (veja também Deutério)					
$H_2(g)$	2,0158	0	0	28,82	130,68
$H(g)$	1,0079	+217,97	+203,25	20,78	114,71
$H^+(aq)$	1,0079	0	0	0	0
$H_2O(l)$	18,02	−285,83	−237,13	75,29	69,91
$H_2O(g)$	18,02	−241,82	−228,57	33,58	188,83
$H_2O_2(l)$	34,02	187,78	120,35	89,1	109,6
$H_2O_2(aq)$	34,02	−191,17	−134,03	—	143,9
$H_3O^+(aq)$	19,02	−285,83	−237,13	75,29	+69,91
Iodo					
$I_2(s)$	253,80	0	0	54,44	116,14
$I_2(g)$	253,80	+62,44	+19,33	36,90	260,69
$I^-(aq)$	126,90	−55,19	−51,57	—	+111,3
$HI(g)$	127,91	+26,48	+1,70	29,16	206,59
Magnésio					
$Mg(s)$	24,31	0	0	24,89	32,68
$Mg(g)$	24,31	+147,70	113,10	20,79	148,65
$Mg^{2+}(aq)$	24,31	−466,85	−454,8	—	−138,1
$MgO(s)$	40,31	−601,70	−569,43	37,15	26,94
$MgCO_3(s)$	84,32	−1095,8	1012,1	75,52	65,7
$MgBr_2(s)$	184,11	−524,3	−503,8	—	117,2
Mercúrio					
$Hg(l)$	200,59	0	0	27,98	76,02
$Hg(g)$	200,59	+61,32	+31,82	20,79	174,96
$HgO(s)$	216,59	90,83	−58,54	44,06	70,29
$Hg_2Cl_2(s)$	472,08	−265,22	−210,75	102	192,5
Nitrogênio					
$N_2(g)$	28,02	0	0	29,12	191,61
$NO(g)$	30,01	+90,25	+86,55	29,84	210,76
$N_2O(g)$	44,02	+82,05	+104,20	38,45	219,85
$NO_2(g)$	46,01	+33,18	+51,31	37,20	240,06
$N_2O_4(g)$	92,02	+9,16	+97,89	77,28	304,29
$HNO_3(l)$	63,02	−174,10	−80,71	109,87	155,60
$HNO_3(aq)$	63,02	207,36	111,25	—	146,4
$NO_3^-(aq)$	62,02	−205,0	−108,74	—	+146,4
$NH_3(g)$	17,03	−46,11	−16,45	35,06	192,45
$NH_3(aq)$	17,03	80,29	26,50	—	111,3
$NH_4^+(aq)$	18,04	−132,51	−79,31	—	+113,4
$NH_2OH(s)$	33,03	114,2	—	—	—
$HN_3(g)$	43,04	+294,1	+328,1	98,87	238,97
$N_2H_4(l)$	32,05	+50,63	+149,34	139,3	121,21
$NH_4NO_3(s)$	80,05	365,56	183,87	84,1	151,08
$NH_4Cl(s)$	53,49	314,43	−202,87	—	94,6
$NH_4ClO_4(s)$	117,49	−295,31	−88,75	—	186,2
Oxigênio					
$O_2(g)$	32,00	0	0	29,36	205,14
$O_3(g)$	48,00	+142,7	+163,2	39,29	238,93
$OH^-(aq)$	17,01	229,99	157,24	—	10,75

Substância	Massa molar, M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação, ΔH_f° (kJ·mol^{-1})	Energia livre de Gibbs de formação, ΔG_f° (kJ·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar, S_m° (J·K^{-1}·mol^{-1})
Potássio					
K(s)	39,10	0	0	29,58	64,18
K(g)	39,10	+89,24	+60,59	20,79	160,34
K^+(aq)	39,10	−252,38	−283,27	—	+102,5
KOH(s)	56,11	−424,76	−379,08	64,9	78,9
KOH(aq)	56,11	−482,37	−440,50	—	91,6
KF(s)	58,10	−567,27	−537,75	49,04	66,57
KCl(s)	74,55	−436,75	−409,14	51,30	82,59
KBr(s)	119,00	−393,80	−380,66	52,30	95,90
KI(s)	166,00	−327,90	−324,89	52,93	106,32
$KClO_3$(s)	122,55	−397,73	−296,25	100,25	143,1
$KClO_4$(s)	138,55	−432,75	−303,09	112,38	151,0
K_2S(s)	110,26	−380,7	−364,0	—	105
K_2S(aq)	110,26	−471,5	−480,7	—	190,4
Prata					
Ag(s)	107,87	0	0	25,35	42,55
Ag^+(aq)	107,87	+105,58	+77,11	—	+72,68
Ag_2O(s)	231,74	−31,05	−11,20	65,86	121,3
AgBr(s)	187,77	−100,37	−96,90	52,38	107,1
AgBr(aq)	187,77	−15,98	−26,86	—	155,2
AgCl(s)	143,32	−127,07	−109,79	50,79	96,2
AgCl(aq)	143,32	−61,58	−54,12	—	129,3
AgI(s)	234,77	−61,84	−66,19	56,82	115,5
AgI(aq)	234,77	+50,38	+25,52	—	184,1
$AgNO_3$(s)	169,88	−124,39	−33,41	93,05	140,92
Silício					
Si(s)	28,09	0	0	20,00	18,83
SiO_2(s, α)	60,09	−910,94	−856,64	44,43	41,84
Sódio					
Na(s)	22,99	0	0	28,24	51,21
Na(g)	22,99	+107,32	+76,76	20,79	153,71
Na^+(aq)	22,99	−240,12	−261,91	—	+59,0
NaOH(s)	40,00	−425,61	−379,49	59,54	64,46
NaOH(aq)	40,00	−470,11	−419,15	—	48,1
NaCl(s)	58,44	−411,15	−384,14	50,50	72,13
NaBr(s)	102,89	−361,06	−348,98	51,38	86,82
NaI(s)	149,89	−287,78	−286,06	52,09	98,53
Zinco					
Zn(s)	65,41	0	0	25,40	41,63
Zn^{2+}(aq)	65,41	−153,89	−147,06	—	−112,1
ZnO(s)	81,41	−348,28	−318,30	40,25	43,64

Substância	Massa molar, M (g·mol⁻¹)	Entalpia de formação, ΔH_f° kJ·mol⁻¹)	Energia livre de Gibbs de formação, ΔG_f° (kJ·mol⁻¹)	Capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$ (J·K⁻¹·mol⁻¹)	Entropia molar, S_m° (J·K⁻¹·mol⁻¹)	Entropia molar, S_m° (J·K⁻¹·mol⁻¹)
Compostos de nitrogênio						
$CO(NH_2)_2(s)$, ureia	60,06	632	333,51	197,33	93,14	104,60
$C_6H_5NH_2(l)$, anilina	93,13	−3393	+31,6	+149,1	—	191,3
$NH_2CH_2COOH(s)$, glicina	75,07	−969	−532,9	−373,4	99,2	103,51
$CH_3NH_2(g)$, metilamina	31,06	−1085	−22,97	+32,16	53,1	243,41
Hidrocarbonetos						
$CH_4(g)$, metano	16,04	890	74,81	50,72	35,31	186,26
$C_2H_2(g)$, etino (acetileno)	26,04	1300	+226,73	+209,20	43,93	200,94
$C_2H_4(g)$, eteno (etileno)	28,05	−1411	+52,26	+68,15	43,56	219,56
$C_2H_6(g)$, etano	30,07	1560	−84,68	−32,82	52,63	229,60
$C_3H_6(g)$, propeno (propileno)	42,08	−2058	+20,42	+62,78	63,89	266,6
$C_3H_6(g)$, ciclopropano	42,08	2091	+53,30	+104,45	55,94	237,4
$C_3H_8(g)$, propano	44,09	−2220	−103,85	−23,49	73,5	270,2
$C_4H_{10}(g)$, butano	58,12	2878	126,[illegible]5	−17,03	97,45	310,1
$C_5H_{12}(g)$, pentano	72,14	−3537	−146,44	−8,20	120,2	349
$C_6H_6(l)$, benzeno	78,11	−3268	+49,0	+124,3	136,1	173,3
$C_6H_6(g)$	78,11	3302	+82,9	+129,72	81,67	269,31
$C_7H_8(l)$, tolueno	92,13	39[illegible]0	+[illegible]2,0	+[illegible]13,8		221,0
$C_7H_8(g)$	92,13	3953	+50,0	+122,0	103,6	320,7
$C_6H_{12}(l)$, ciclo-hexano	84,15	−3920	−156,4	+26,7	156,5	204,4
$C_6H_{12}(g)$	84,15	3953				
$C_8H_{18}(l)$, octano	114,22	−5471	−249,9	+6,4	—	358

2B POTENCIAIS PADRÃO EM 25°C

Potenciais na ordem eletroquímica

Semirreação de redução	$E°$ (V)
Fortemente oxidantes	
$H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$	+3,0
$F_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-$	+2,87
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,78
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69
$Pb^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$2\,HBrO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Br_2 + 2\,H_2O$	+1,60
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
$O_3 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,23
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23
$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pt$	+1,20
$Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Cl^- + 2\,OH^-$	+0,89
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg$	+0,85
$NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg$	+0,79
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0,78
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$BrO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Br^- + 2\,OH^-$	+0,76
$MnO_4^- + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+0,60
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$	+0,54
$I_3^- + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-$	+0,53
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$Ni(OH)_3 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$ClO_4^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,OH^-$	+0,36
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$Bi^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Bi$	+0,20
$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,15
$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow NO_2^- + 2\,OH^-$	+0,01
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$	0, por definição
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Fe$	−0,04
$O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0,14
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0,15
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	−0,26
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Co$	−0,28
$In^{3+} + 3\,e^- \rightarrow In$	−0,34
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0,34
$PbSO_4 + 2\,e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0,40
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd$	−0,40
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0,41
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$In^{3+} + 2\,e^- \rightarrow In^+$	−0,44
$S + 2\,e^- \rightarrow S^{2-}$	−0,48
$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	−0,49
$Ga^+ + e^- \rightarrow Ga$	−0,53
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	−0,56
$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	−0,61
$Se + 2\,e^- \rightarrow Se^{2-}$	−0,67
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Cr$	−0,74
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$	−0,76
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \rightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,81
$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83
$Te + 2\,e^- \rightarrow Te^{2-}$	−0,84
$Cr^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cr$	−0,91
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	−1,18
$V^{2+} + 2\,e^- \rightarrow V$	−1,19
$Ti^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ti$	−1,63
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al$	−1,66
$U^{3+} + 3\,e^- \rightarrow U$	−1,79
$Be^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Be$	−1,85
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$Ce^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Ce$	−2,48
$La^{3+} + 3\,e^- \rightarrow La$	−2,52
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71
$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ca$	−2,87
$Sr^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sr$	−2,89
$Ba^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ba$	−2,91
$Ra^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ra$	−2,92
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2,92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2,93
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,05
Fortemente redutores	

Potenciais na ordem eletroquímica

Semirreação de redução	$E°$ (V)
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0,78
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0,15
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al$	−1,66
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Ba^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ba$	−2,91
$Be^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Be$	−1,85
$Bi^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Bi$	+0,20
$Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$BrO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Br^- + 2\,OH^-$	+0,76
$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ca$	−2,87
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd$	−0,40
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \rightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,81
$Ce^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Ce$	−2,48
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Cl^- + 2\,OH^-$	+0,89
$ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,OH^-$	+0,36
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Co$	−0,28
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
$Cr^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cr$	−0,91
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Cr$	−0,74
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0,41
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2,92
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,15
$F_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-$	+2,87
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Fe$	−0,04
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Ga^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Ga$	−0,53
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$	0, por definição
$2\,HBrO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Br_2 + 2\,H_2O$	+1,60
$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63
$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,78
$H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$	+3,0
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg$	+0,79
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg$	+0,85
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27
$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$	+0,54
$I_3^- + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-$	+0,53
$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0,14
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0,40
$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	−0,49
$In^{3+} + 2\,e^- \rightarrow In^+$	−0,44
$In^{3+} + 3\,e^- \rightarrow In$	−0,34
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$La^{3+} + 3\,e^- \rightarrow La$	−2,52
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,05
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	−1,18
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$MnO_4^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+0,60
$NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow NO_2^- + 2\,OH^-$	+0,01
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$Ni(OH)_3 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	−0,56
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,23
$O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$O_3 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$Pb^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$PbSO_4 + 2\,e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pt$	+1,20
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$Ra^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ra$	−2,92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2,93
$S + 2\,e^- \rightarrow S^{2-}$	−0,48
$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
$Se + 2\,e^- \rightarrow Se^{2-}$	−0,67
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Sr^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sr$	−2,89
$Te + 2\,e^- \rightarrow Te^{2-}$	−0,84
$Ti^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ti$	−1,63
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0,34
$U^{3+} + 3\,e^- \rightarrow U$	−1,79
$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	−0,61
$V^{2+} + 2\,e^- \rightarrow V$	−1,19
$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	−0,26
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$	−0,76

2C CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DO ESTADO FUNDAMENTAL

Z	Símbolo	Configuração	Z	Símbolo	Configuração
1	H	$1s^1$	29	Cu	[Ar]$3d^{10}4s$
2	He	$1s^2$	30	Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$
3	Li	[He]$2s^1$	31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^24p$
4	Be	[He]$2s^2$	32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^24p^2$
5	B	[He]$2s^22p^1$	33	As	[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$
6	C	[He]$2s^22p^2$	34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^24p^4$
7	N	[He]$2s^22p^3$	35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^24p^5$
8	O	[He]$2s^22p^4$	36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$
9	F	[He]$2s^22p^5$	37	Rb	[Kr]$5s$
10	Ne	[He]$2s^22p^6$	38	Sr	[Kr]$5s^2$
11	Na	[Ne]$3s$	39	Y	[Kr]$4d^15s^2$
12	Mg	[Ne]$3s^2$	40	Zr	[Kr]$4d^25s^2$
13	Al	[Ne]$3s^23p$	41	Nb	[Kr]$4d^45s^1$
14	Si	[Ne]$3s^23p^2$	42	Mo	[Kr]$4d^55s^1$
15	P	[Ne]$3s^23p^3$	43	Tc	[Kr]$4d^55s^2$
16	S	[Ne]$3s^23p^4$	44	Ru	[Kr]$4d^75s^1$
17	Cl	[Ne]$3s^23p^5$	45	Rh	[Kr]$4d^85s^1$
18	Ar	[Ne]$3s^23p^6$	46	Pd	[Kr]$4d^{10}$
19	K	[Ar]$4s^1$	47	Ag	[Kr]$4d^{10}5s$
20	Ca	[Ar]$4s^2$	48	Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$
21	Sc	[Ar]$3d\,4s^2$	49	In	[Kr]$4d^{10}5s^25p$
22	Ti	[Ar]$3d^24s^2$	50	Sn	[Kr]$4d^{10}5s^25p^2$
23	V	[Ar]$3d^34s^2$	51	Sb	[Kr]$4d^{10}5s^25p^3$
24	Cr	[Ar]$3d^54s$	52	Te	[Kr]$4d^{10}5s^25p^4$
25	Mn	[Ar]$3d^54s^2$	53	I	[Kr]$4d^{10}5s^25p^5$
26	Fe	[Ar]$3d^64s^2$	54	Xe	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$
27	Co	[Ar]$3d^74s^2$	55	Cs	[Xe]$6s$
28	Ni	[Ar]$3d^84s^2$	56	Ba	[Xe]$6s^2$

Z	Símbolo	Configuração	Z	Símbolo	Configuração*
57	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^5$
58	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$
59	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
60	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
61	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2$	89	Ac	$[Rn]6d^1 7s^2$
62	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2$	90	Th	$[Rn]6d^2 7s^2$
63	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2$	91	Pa	$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$
64	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	92	U	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
65	Tb	$[Xe]4f^9 6s^2$	93	Np	$[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$
66	Dy	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^6 7s^2$
67	Ho	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	95	Am	$[Rn]5f^7 7s^2$
68	Er	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$
69	Tm	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^9 7s^2$
70	Yb	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	98	Cf	$[Rn]5f^{10} 7s^2$
71	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11} 7s^2$
72	Hf	$[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$	100	Fm	$[Rn]5f^{12} 7s^2$
73	Ta	$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13} 7s^2$
74	W	$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$	102	No	$[Rn]5f^{14} 7s^2$
75	Re	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$	103	Lr	$[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$
76	Os	$[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$	104	Rf	$[Rn]5f^{14} 6d^2 7s^2$(?)
77	Ir	$[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$	105	Db	$[Rn]5f^{14} 6d^3 7s^2$(?)
78	Pt	$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$	106	Sg	$[Rn]5f^{14} 6d^4 7s^2$(?)
79	Au	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	107	Bh	$[Rn]5f^{14} 6d^5 7s^2$(?)
80	Hg	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	108	Hs	$[Rn]5f^{14} 6d^6 7s^2$(?)
81	Tl	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p$	109	Mt	$[Rn]5f^{14} 6d^7 7s^2$(?)
82	Pb	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	110	Ds	$[Rn]5f^{14} 6d^8 7s^2$(?)
83	Bi	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	111	Rg	$[Rn]5f^{14} 6d^{10} 7s^1$(?)
84	Po	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$			

*As configurações eletrônicas seguidas por um ponto de interrogação são especulações.

2D OS ELEMENTOS

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal[a]	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
actínio (do grego *aktis*, raio)	Ac	89	(227)	s, m	10,07	1230
alumínio (de alumen, sais da forma $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	Al	13	26,98	s, m	2,70	660
amerício (as Américas)	Am	95	(243)	s, m	13,67	990
antimônio (provavelmente uma corruptela de uma antiga palavra árabe; latim *stibium*)	Sb	51	121,76	s, md	6,69	631
argônio (do grego *argos*, inativo)	Ar	18	39,95	g, nm	1,66[d]	−189
arsênio (do grego *arsenikos*, macho)	As	33	74,92	s, md	5,78	613[b]
astatínio (do grego *astatos*, instável)	At	85	(210)	s, nm	—	300
bário (do grego *barys*, pesado)	Ba	56	137,33	s, m	3,59	710
berílio (do mineral berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$)	Be	4	9,01	s, m	1,85	1285
berquélio (Berkeley, Califórnia, EUA)	Bk	97	(247)	s, m	14,79	986
bismuto (do alemão *weisse Masse*, massa branca)	Bi	83	208,98	s, m	8,90	271
bóhrio (Niels Bohr)	Bh	107	(264)	—	—	—
boro (do árabe *buraq*, bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; *bor*(ax) + (carb)ono)	B	5	10,81	s, md	2,47	2300
bromo (do grego *bromos*, odor ruim)	Br	35	79,90	l, nm	3,12	−7
cádmio (do grego *Cadmus*, fundador de Tebas)	Cd	48	112,41	s, m	8,65	321
cálcio (do latim *calx*, cal)	Ca	20	40,08	s, m	1,53	840
califórnio (Califórnia, EUA)	Cf	98	(251)	s, m	—	—
carbono (do latim *carbo*, carvão)	C	6	12,01	s, nm	2,27	3700[c]
cério (o asteróide Ceres, descoberto dois dias antes)	Ce	58	140,12	s, m	6,71	800
césio (do latim *caesius*, céu azul)	Cs	55	132,91	s, m	1,87	28
chumbo (do latim *plumbum*, chumbo)	Pb	82	207,2	s, m	11,34	328
cloro (do grego *chloros*, verde amarelado)	Cl	17	35,45	g, nm	1,66[d]	−101
cobalto (do alemão *Kobold*, espírito mau; do grego *kobalos*, duende)	Co	27	58,93	s, m	8,80	1494
cobre (do latim *cuprum*, de Chipre)	Cu	29	63,55	s, m	8,93	1083

2D OS ELEMENTOS

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal[1]	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
actínio (do grego *aktis*, raio)	Ac	89	(227)	s, m	10,07	1230
alumínio (de alumen, sais da forma $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	Al	13	26,98	s, m	2,70	660
amerício (as Américas)	Am	95	(243)	s, m	13,67	990
antimônio (provavelmente uma corruptela de uma antiga palavra árabe; latim *stibium*)	Sb	51	121,76	s, md	6,69	631
argônio (do grego *argos*, inativo)	Ar	18	39,95	g, nm	1,66[2]	−189
arsênio (do grego *arsenikos*, macho)	As	33	74,92	s, md	5,78	613[3]
astatínio (do grego *astatos*, instável)	At	85	(210)	s, nm	—	300
bário (do grego *barys*, pesado)	Ba	56	137,33	s, m	3,59	710
berílio (do mineral berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$)	Be	4	9,01	s, m	1,85	1285
berquélio (Berkeley, Califórnia, EUA)	Bk	97	(247)	s, m	14,79	986
bismuto (do alemão *weisse Masse*, massa branca)	Bi	83	208,98	s, m	8,90	271
bóhrio (Niels Bohr)	Bh	107	(264)	—	—	—
boro (do árabe *buraq*, bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; *bor*(ax) + (carbon)o	B	5	10,81	s, md	2,47	2300
bromo (do grego *bromos*, odor ruim)	Br	35	79,90	l, nm	3,12	−7
cádmio (do grego *Cadmus*, fundador de Tebas)	Cd	48	112,41	s, m	8,65	321
cálcio (do latim *calx*, cal)	Ca	20	40,08	s, m	1,53	840
califórnio (Califórnia, EUA)	Cf	98	(251)	s, m	—	—
carbono (do latim *carbo*, carvão)	C	6	12,01	s, nm	2,27	3700[4]
cério (o asteroide Ceres, descoberto dois dias antes)	Ce	58	140,12	s, m	6,71	800
césio (do latim *caesius*, céu azul)	Cs	55	132,91	s, m	1,87	28
chumbo (do latim *plumbum*, chumbo)	Pb	82	207,2	s, m	11,34	328
cloro (do grego *chloros*, verde amarelado)	Cl	17	35,45	g, nm	1,66[2]	−101
cobalto (do alemão *Kobald*, espírito mau; do grego *kobalos*, duende)	Co	27	58,93	s, m	8,80	1494
cobre (do latim *cuprum*, de Chipre)	Cu	29	63,55	s, m	8,93	1083

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização (kJ·mol^{-1})	Afinidade eletrônica (kJ·mol^{-1})	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
3200	499, 1170, 1900	—	1,1	+3	188	118(3+)
2467	577, 1817, 2744	+43	1,6	+3	143	54(3+)
2600	578	—	1,3	+3	173	107(3+)
1750	834, 1794, 2443	+103	2,1	−3, +3, +5	141	89(3+)
−186	1520	<0	—	0	174	—
—	947, 1798	+78	2,2	−3, +3, +5	121	222(3−)
350	1037, 1600	+270	2,0	−1	—	227(1−)
1640	502, 965	+14	0,89	+2	217	135(2+)
—	601	—	1,3	+3	—	87(4+)
2470	900, 1757	<0	1,6	+2	113	34(2+)
1650	703, 1610, 2466	+91	2,0	+3, +5	155	96(3+)
—	660	—	—	+5	128[e]	83(5+)[e]
3931	799, 2427, 3660	+27	2,0	+3	88	23(3+)
59	1140, 2104	+325	3,0	1, +1, +3, +4, +5, +7	114	196(1−)
765	868, 1631	<0	1,7	+2	149	103(2+)
1490	590, 1145, 4910	+2	1,3	+2	197	100(2+)
—	608	—	1,3	+3	169	117(2+)
—	1090, 2352, 4620	+122	2,6	−4, −1, +2, +4	77	260(4−)
3000	527, 1047, 1949	<50	1,1	+3, +4	183	107(3+)
678	376, 2420	146	0,79	+1	265	167(1+)
1760	716, 1450	+35	2,3	+2, +4	175	132(2+)
234	1255, 2297	+349	3,2	−1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	99	181(1−)
2900	760, 1646, 3232	+64	1,9	+3, +6	125	64.3+)
2567	785, 1958, 3554	+118	1,9	+1, +2	128	72(2+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
crômio (do grego *chroma*, cor)	Cr	24	52,00	s, m	7,19	1860
cúrio (Marie Curie)	Cm	96	(247)	s, m	13,30	1340
darmstádtio (cidade da Alemanha)	Ds	110	—	—	—	—
disprósio (do grego *dysprositos*, difícil de alcançar)	Dy	66	162,50	s, m	8,53	1410
dúbnio (Dubna)	Db	105	(262)	s, m	29	—
einstênio (Albert Einstein)	Es	99	(252)	s, m	—	—
enxofre (do sânscrito *sulvere*)	S	16	32,06	s, nm	2,09	115
escândio	Sc	21	44,96	s, m	2,99	1540
estanho	Sn	50	118,71	s, m	7,29	232
estrôncio	Sr	38	87,62	s, m	2,58	770
európio (Europa)	Eu	63	151,96	s, m	5,25	820
férmio (Enrico Fermi, físico italiano)	Fm	100	(257)	s, m	—	—
flúor (do latim *fluere*, fluir)	F	9	19,00	g, nm	1,51‡	−220
fósforo (do grego *phosphoros*, portador da luz)	P	15	30,97	s, nm	1,82	44
frâncio (França)	Fr	87	(223)	s, m	—	27
gadolínio (Johann Gadolin, químico finlandês)	Gd	64	157,25	s, m	7,87	1310
gálio (do latim *Gallia*, França; também um jogo de palavras com o nome do descobridor, Le Coq)	Ga	31	69,72	s, m	5,91	30
germânio (do latim *Germania*, Alemanha)	Ge	32	72,64	s, md	5,32	937
háfnio (do latim *Hafnia*, Copenhagen, Dinamarca)	Hf	72	178,49	s, m	13,28	2230
hássio (Hesse, um estado alemão)	Hs	108	(277)	—	—	—
hélio (do grego *helios*, o sol)	He	2	4,00	g, nm	0,12‡	[illegible]
hidrogênio (do grego *hydros* + *genes*, gerador de água)	H	1	1,0079	g, nm	0,070‡	−259
hólmio (do latim *Holmia*, Estocolmo, Suécia)	Ho	67	164,93	s, m	8,80	1470
índio (da linha índigo brilhante do seu espectro)	In	49	114,82	s, m	7,29	156
iodo (do grego *ioeidēs*, violeta)	I	53	126,90	s, nm	4,95	114
irídio (do grego e do latim *iris*, arco-íris)	Ir	77	192,22	s, m	22,56	2447
itérbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Yb	70	373,04	s, m	6,97	824
ítrio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Y	39	88,91	s, m	4,48	1510
ferro (do latim *ferrum*, ferro)	Fe	26	55,84	s, m	7,87	1540

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Afinidade eletrônica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
2600	653, 1592, 2987	+64	1,7	+2, +3	125	84(2+)
—	581	—	1,3	+3	174	99(3+)
	—	—	—	—	—	
2600	572, 1126, 2200	—	1,2	+3	177	91(3+)
—	640	—	—	+5	139[a]	68(5+)[a]
—	619	<50	1,3	+3	203	98(3+)
445	1000, 2251	+200, −532	2,6	−2, +4, +6	104	184(2+)
2800	631, 1235	+18	1,4	+3	161	83(3+)
2720	707, 1412	+116	2,0	+2, +4	141	93(2+)
1380	548, 1064	+5	0,95	+2	215	118(2+)
1450	547, 1085, 2404	<50	—	+3	204	98(3+)
—	627	—	1,3	+3	—	91(3+)
−188	1680, 3374	+328	4,0	−1	58	133(1−)
280	1011, 1903, 2912	+72	2,2	−3, +3, +5	110	212(3−)
677	400	+44	0,7	+1	270	180(1+)
3000	592, 1167, 1990	<50	1,2	+2, +3	180	97(3+)
2403	577, 1979, 2963	+29	1,6	+1, +3	122	62(3+)
2830	784, 1557, 3302	+116	2,0	+2, +4	122	90(2+)
5300	642, 1440, 2250	0	1,3	+4	156	84(3+)
—	750	—	—	+3	126[a]	80(4+)[a]
−269	2370, 5250	<0	—	0	128	—
−253	1310	+73	2,2	−1, +1	30	154(1−)
2300	581, 1139	>50	1,2	+3	177	89(3+)
2080	556, 1821	+29	1,8	+1, +3	163	80(3+)
184	1008, 1846	+295	2,7	−1, +1, +3, +5, +7	133	220(1−)
4550	880	+151	2,2	+3, +4	136	75(3+)
1500	603, 1176	<50	—	+3	194	86(3+)
3300	616, 1181	+30	1,2	+3	181	106(3+)
2760	759, 1561, 2957	+16	1,8	+2, +3	124	82(2+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
criptônio (do grego *kryptos*, escondido)	Kr	36	83,80	g, nm	3,00‡	−157
lantânio (do grego *lanthanein*, esconder-se)	La	57	138,91	s, m	6,17	920
laurêncio (Ernest Lawrence, físico americano)	Lr	103	(262)	s, m	—	—
lítio (do grego *lithos*, pedra)	Li	3	6,94	s, m	0,53	181
lutécio (*Lutetia*, nome antigo de Paris, França)	Lu	71	174,97	s, m	9,84	1700
magnésio (Magnésia, um distrito na Tessália, Grécia)	Mg	12	24,31	s, m	1,74	650
manganês (do grego e do latim *magnes*, ímã)	Mn	25	54,94	s, m	7,47	1250
meitnério (Lise Meitner)	Mt	109	(268)	—	—	—
mendelévio (Dimitri Mendeleev)	Md	101	(258)	—	—	
mercúrio (o planeta Mercúrio, do latim *hydrargyrum*, prata líquida)	Hg	80	200,59	l, m	13,55	−39
molibdênio (do grego *molybdos*, chumbo)	Mo	42	95,94	s, m	10,22	2620
neodímio (do grego *neos* + *didymos*, novos gêmeos)	Nd	60	144,24	s, m	7,00	1024
neônio (do grego, novo)	Ne	10	20,18	g, nm	1,44‡	−249
netúnio (o planeta Netuno)	Np	93	(237)	s, m	20,45	640
nióbio (Níobe, filha de Tântalo, veja tântalo)	Nb	41	92,91	s, m	8,57	2425
níquel (do alemão Nickel, o demônio, Satã)	Ni	28	58,69	s, m	8,91	1455
nitrogênio (do grego *nitron* + *genes*, gerador de soda)	N	7	14,01	g, nm	1,04‡	−210
nobélio (Alfred Nobel, fundador dos prêmios Nobel)	No	102	(259)	s, m	—	—
ósmio (do grego *osme*, um odor)	Os	76	190,23	s, m	22,58	3030
ouro (do latim *aurum*, ouro)	Au	79	196,97	s, m	19,28	1064
oxigênio (do grego *oxys* + *genes*, formador de ácidos)	O	8	16,00	g, nm	1,14‡	−218
paládio (o asteroide Pallas, descoberto mais ou menos na mesma época)	Pd	46	106,42	s, m	12,00	1554

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Afinidade eletrônica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
−153	1350, 2350	<0	—	+2	189	169(1+)
3450	538, 1067, 1850	+50	1,1	+3	188	122(3+)
—	—	—	1,3	+3	—	88(3+)
1347	519, 7298	+60	1,0	+1	152	76(1+)
3400	524, 1340, 2022	<50	1,3	+3	173	85(3+)
1100	736, 1451	<0	1,3	+2	160	72(2+)
2120	717, 1509	<0	1,6	+2, +3, +4, +7	137	91(2+)
—	840	—	—	+2	—	83(2+)
—	635	—	1,3	+3	—	90(3+)
357	1007, 1810	−18	2,0	+1, +2	160	112(2+)
4830	685, 1558, 2621	+72	2,2	+4, +5, +6	136	92(2+)
3100	530, 1035	<0	1,1	+3	182	104(3+)
−246	2080, 3952	0	—	0	—	—
—	597	—	1,4	+5	150	88(5+)
5000	664, 1382	+86	1,6	+5	143	69(5+)
2150	737, 1753	+156	1,9	+2, +3	125	78(2+)
−196	1400, 2856	−7	3,0	−3, +3, +5	75	171(3−)
—	642	—	1,3	+2	—	113(2+)
5000	840	+106	2,2	+3, +4	135	81(3+)
2807	890, 1980	+223	2,5	+1, +3	144	91(3+)
−183	1310, 3388	+141, −844	3,4	−2	66	140(2−)
3000	805, 1875	+54	2,2	+2, +4	138	86(2+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
platina (do espanhol *plata*, prata)	Pt	78	195,08	s, m	21,45	1772
plutônio (o planeta Plutão)	Pu	94	(244)	s, m	19,81	640
polônio (Polônia)	Po	84	(209)	s, md	9,40	254
potássio (do holandês *potasschen*, cinzas do pote, do latim *kalium* e do árabe *qali*, álcali)	K	19	39,10	s, m	0,86	64
praseodímio (do grego *prasios* + *didymus*, gêmeos verdes)	Pr	59	140,91	s, m	6,78	935
prata (do latim *argentum*, do espanhol *plata*)	Ag	47	107,87	s, m	10,50	962
promécio (de Prometeu, o semideus grego)	Pm	61	(145)	s, m	7,22	1168
protactínio (do grego *protos* + *aktis*, primeiro raio)	Pa	91	231,04	s, m	15,37	1200
rádio (do latim *radius*, raio)	Ra	88	(226)	s, m	5,00	700
radônio (de rádio)	Rn	86	(222)	g, nm	4,40‡	−71
rênio (do latim *Rhenus*, Reno)	Re	75	186,21	s, m	21,02	3180
ródio (do grego *rhodon*, rosa, suas soluções em água são frequentemente cor-de-rosa)	Rh	45	102,90	s, m	12,42	1963
roentgênio	Rg	111	—	—	—	—
rubídio (do latim *rubidus*, vermelho-escuro, "corado")	Rb	37	85,47	s, m	1,53	39
rutênio (do latim *Ruthenia* (Rússia))	Ru	44	101,07	s, m	12,36	2310
rutherfórdio (Ernest Rutherford)	Rf	104	(261)	—	—	—
samário (de samarsquita, um mineral)	Sm	62	150,36	s, m	7,54	1060
seabórgio (Glenn Seaborg)	Sg	106	(266)	—	—	—
selênio (do grego *selene*, a lua)	Se	34	78,96	s, nm	4,79	220
silício (do latim silex, pederneira)	Si	14	28,09	s, md	2,33	1410
sódio (do inglês soda, do latim *natrium*)	Na	11	22,99	s, m	0,97	98
tântalo (Tântalo, figura mitológica grega)	Ta	73	180,95	s, m	16,65	3000
tálio (do grego thallos, um broto verde)	Tl	81	204,38	s, m	11,87	304

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização (kJ·mol^{-1})	Afinidade eletrônica (kJ·mol^{-1})	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
3720	870, 1791	+205	2,3	+2, +4	138	85(2+)
3200	585	—	1,3	+3, +4	151	108(3+)
960	812	+174	2,0	+2, +4	167	65(4+)
774	418, 3051	+48	0,82	+1	227	138(1+)
3000	523, 1018	<50	1,1	+3	183	106(3+)
2212	731, 2073	+126	1,9	+1	144	113(1−)
3300	536, 1052	<50	—	+3	181	106(3+)
4000	568	—	1,5	+5	161	89(5+)
1500	509, 979	—	0,9	+2	223	152(2+)
−62	1036, 1930	<0	—	+2	—	—
5600	760, 1260	+14	1,9	+4, +7	137	72(4+)
3700	720, 1744	+110	2,3	+3	134	75(3+)
—	—	—	—	—	—	—
688	402, 2632	+47	0,82	+1	248	152(1+)
4100	711, 1617	+101	2,2	+2, +3, +4	134	77(3+)
—	490	—	—	+4	150[a]	67(4+)[a]
1600	543, 1068	<50	1,2	+3	180	100(3+)
—	730	—	—	+6	132[a]	86(5+)[a]
685	941, 2044	+195	2,6	−2, +4, +6	117	198(2−)
2620	786, 1577	+134	1,9	+4	117	76(4+)
883	494, 4562	+53	0,93	+1	154	102(1+)
5400	761	+14	1,5	+5	143	72(3+)
1457	590, 1971	+19	2,0	+1, +3	170	105(3+)

(continua)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
tecnécio (do grego *technētos*, artificial)	Tc	43	(98)	s, m	11,50	2200
telúrio (do latim *tellus*, terra)	Te	52	127,60	s, md	6,25	450
térbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Tb	65	158,93	s, m	8,27	1360
titânio (Titãs, figuras mitológicas gregas, filhos da Terra)	Ti	22	47,87	s, m	4,55	1660
tório (Thor, deus nórdico do trovão, clima e colheita)	Th	90	232,04	s, m	11,73	1700
túlio (*Thule*, nome antigo da Escandinávia)	Tm	69	168,93	s, m	9,33	1550
tungstênio (do sueco *tung* + *sten*, pedra pesada, de wolframita)	W	74	183,84	s, m	19,30	3387
urânio (o planeta Urano)	U	92	238,03	s, m	18,95	1135
vanádio (Vanadis, figura mitológica escandinava)	V	23	50,94	s, m	6,11	1920
xenônio (do grego *xenos*, estrangeiro)	Xe	54	131,29	g, nm	3,56‡	−112
zinco (do anglo-saxão *zinc*)	Zn	30	65,41	s, m	7,14	420
zircônio (do árabe *zargun*, cor de ouro)	Zr	40	91,22	s, m	6,51	1850

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização (kJ·mol^{-1})	Afinidade eletrônica (kJ·mol^{-1})	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
4600	702, 1472	+96	1,9	+4, +7	136	72(4+)
990	870, 1775	+190	2,1	−2, +4	137	221(2−)
2500	565, 1112	<50	—	+3	178	97(3+)
3300	658, 1310	+7,6	1,5	+4	145	69(4+)
4500	587, 1110	—	1,3	+4	180	99(4+)
2000	597, 1163	<50	1,2	+3	175	94(3+)
5420	770	+79	2,4	+5, +6	137	62(6+)
4000	584, 1420	—	1,4	+6	154	80(6+)
3400	650, 1414	+51	1,6	+4, +5	132	61(4+)
−108	1170, 2046	<0	2,6	+2, +4, +6	218	190(1+)
907	906, 1733	+9	1,6	+2	133	83(2+)
4400	660, 1267	+41	1,3	+4	160	87(4+)

Os parênteses nas massas molares indicam o isótopo mais estável de um elemento radioativo.
O estado normal é o estado do elemento na temperatura e pressão normais (20°C e 1 atm).
s significa sólido; l, líquido; g, gás; m, metal; nm, ametal; e md, metaloide.
A densidade dada é para o líquido.
O sólido sublima.
Carga entre parênteses.
Raios atômicos e iônicos estimados.

2E OS 23 PRINCIPAIS PRODUTOS QUÍMICOS NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DOS ESTADOS UNIDOS EM 2008

Os dados referentes à produção são compilados anualmente pela Sociedade Americana de Química e publicados em *Chemical and Engineering News*. Esta tabela está baseada nas informações sobre a produção de 2008, publicada na edição de 6 de julho de 2009. Água, cloreto de sódio e aço em geral não são compilados e ultrapassariam todos os demais se aqui estivessem. O hidrogênio é muito usado, mas quase sempre assim que é fabricado e no local em que é produzido.

Classificação	Nome	Produção anual (10^9 kg)	Comentário sobre a fonte
1	ácido sulfúrico	32,4	processo de contato
2	eteno (etileno)	22,6	craqueamento térmico do petróleo
3	polietileno	16,0	polimerização do eteno
4	propeno (propileno)	14,8	craqueamento térmico do petróleo
5	cloro	9,6	eletrólise
6	amônia	9,5	processo Haber
7	ácido fosfórico	9,2	de rochas de fosfato
8	dicloroetano (dicloreto de etileno)	9,0	cloração do eteno
9	hidrogenofosfato de amônio	8,0	processamento de rochas de fosfato
10	propileno	7,6	polimerização do propileno
11	ácido nítrico	7,5	processo Ostwald
12	hidróxido de sódio	7,3	eletrólise da salmoura
13	nitrato de amônio	7,3	amônia + ácido nítrico
14	cloreto de polivinila e copolímeros	5,8	polimerização do cloreto de vinila
15	ureia	5,3	amônia + dióxido de carbono
16	di-hidrogenofosfato de amônio	5,0	processamento de rochas de fosfato
17	etil-benzeno	4,1	alquilação de Friedel-Crafts do benzeno
18	estireno	4,1	desidrogenação do etil-benzeno
19	cloreto de hidrogênio	3,8	subproduto da cloração de hidrocarbonetos
20	cumeno (isopropil-benzeno)	3,4	alquilação do benzeno
21	óxido de etileno	2,9	adição de O_2 ao eteno
22	sulfato de amônio	2,5	amônia + ácido sulfúrico
23	poliestireno	2,4	polimerização do estireno

Apêndice 3: Nomenclatura

3A NOMENCLATURA DE ÍONS POLIATÔMICOS

Número de carga	Fórmula química	Nome	Número de oxidação do átomo central	Número de carga	Fórmula química	Nome	Número de oxidação do átomo central
+2	Hg_2	mercúrio(I)	+1		O_3	ozonídeo	−1/3
	UO_2	uranila	+6		OH	hidróxido	−2(O)
	VO^{2}	vanadila	+4		SCN	tiocianato	—
+1	NH_4	amônio	−3	−2	C_2	carbeto (acetileto)	−1
	PH_4	fosfônio	−3				
−1	CH_3CO_2	acetato (etanoato)	0(C)		CO_3	carbonato	+4
					C_2O_4	oxalato	+3
	HCO_2	formato (metanoato)	+2(C)		CrO_4	cromato	+6
					Cr_2O_7	dicromato	+6
	CN	cianeto	+2(C), −3(N)		O_2	peróxido	−1
	ClO_4	perclorato	+7		S_2	dissulfeto	−1
	ClO_3	clorato	+5		SiO_3	metassilicato	+4
	ClO_2	clorito	+3		SO_4	sulfato	+6
	ClO	hipoclorito	+1(Cl)		SO_3	sulfito	+4
	MnO_4	permanganato	+7		S_2O_3	tiossulfato	+2
	NO_3	nitrato	+5	−3	AsO_4	arsenato	+5
	NO_2	nitrito	+3		BO_3	borato	+3
	N_3	azida	[illegible]		PO_4	fosfato	+5

Esses nomes são representativos dos oxoânions de halogênio.

Quando um íon hidrogênio liga-se a um ânion −2 ou −3, coloque "hidrogeno" antes do nome do ânion. Por exemplo, HSO_3^- é o hidrogenossulfito. Se dois íons de hidrogênio ligam-se a um ânion −3, coloque "di-hidrogeno" na frente do nome do ânion. Por exemplo, $H_2PO_4^-$ é di-hidrogenofosfato.

Oxoácidos e oxoânions

Os nomes dos oxoânions e dos ácidos correspondentes podem ser determinados verificando-se o número de oxidação do átomo central e usando a tabela ao lado. Por exemplo, o nitrogênio em $N_2O_2^{2-}$ tem número de oxidação +1. Como o nitrogênio pertence ao grupo 15/V, o íon é o íon hiponitrito.

Número do grupo					
14/IV	15/V	16/VI	17/VII	Oxoânion	Oxoácido
—	—	—	+7	per...ato	ácido per...ico
+4	+5	+6	+5	...ato	ácido ...ico
—	+3	+4	+3	...ito	ácido ...oso
	+1	+2	+1	hipo...ito	ácido hipo...oso

3B NOMES COMUNS DOS PRODUTOS QUÍMICOS

Muitos produtos químicos têm nomes comuns, algumas vezes como resultado de seu uso por centenas de anos; outras vezes, porque aparecem nas etiquetas de produtos, como detergentes, bebidas e antiácidos. Algumas das substâncias que encontraram seu caminho na linguagem do dia a dia estão listadas na tabela ao lado.

Nome comum	Fórmula	Nome químico
soda de padaria	$NaHCO_3$	hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio)
alvejante	$NaClO$	hipoclorito de sódio
bórax	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	tetraborato de sódio deca-hidratado
pedra de enxofre	S_8	enxofre
calamina	$ZnCO_3$	carbonato de zinco
giz	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
sais de Epsom	$MgSO_4\cdot 7H_2O$	sulfato de magnésio hepta-hidratado
ouro dos tolos (pirita)	FeS_2	dissulfeto de ferro(II)
gesso	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	sulfato de cálcio di-hidratado
cal viva	CaO	óxido de cálcio
cal apagada	$Ca(OH)_2$	hidróxido de cálcio
calcário	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
lixívia, soda cáustica	$NaOH$	hidróxido de sódio
mármore	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
leite de magnésia	$Mg(OH)_2$	hidróxido de magnésio
estuque	$CaSO_4\cdot \frac{1}{2}H_2O$	sulfato de cálcio hemi-hidratado
potassa*	K_2CO_3	carbonato de potássio
quartzo	SiO_2	dióxido de silício
sal de cozinha	$NaCl$	cloreto de sódio
vinagre	CH_3COOH	ácido acético (ácido etanoico)
soda de limpeza	$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$	carbonato de sódio deca-hidratado

*Potassa também se refere coletivamente a K_2CO_3, KOH, K_2SO_4, KCl e KNO_3.

3C NOMES DE ALGUNS CÁTIONS COMUNS COM CARGA VARIÁVEL

A nomenclatura moderna inclui o número de oxidação dos elementos que têm números de oxidação variáveis nos nomes de seus compostos. Entretanto, ainda se utiliza muito a nomenclatura tradicional, na qual os sufixos *-oso* e *-ico* são usados. A tabela ao lado traduz um sistema no outro, para alguns elementos comuns.

Elemento	Cátion	Nome antigo	Nome moderno
cobalto	Co^{2+}	cobaltoso	cobalto(II)
	Co^{3+}	cobáltico	cobalto(III)
cobre	Cu^{+}	cuproso	cobre(I)
	Cu^{2+}	cúprico	cobre(II)
ferro	Fe^{2+}	ferroso	ferro(II)
	Fe^{3+}	férrico	ferro(III)
chumbo	Pb^{2+}	plumboso	chumbo(II)
	Pb^{4+}	plúmbico	chumbo(IV)
manganês	Mn^{2+}	manganoso	manganês(II)
	Mn^{3+}	mangânico	manganês(III)
mercúrio	Hg_2^{2+}	mercuroso	mercúrio(I)
	Hg^{2+}	mercúrico	mercúrio(II)
estanho	Sn^{2+}	estanoso	estanho(II)
	Sn^{4+}	estânico	estanho(IV)

Glossário

abaixamento do ponto de congelamento Diminuição do ponto de congelamento de um sistema provocada pela presença de um soluto (uma propriedade coligativa).

absorbância (*A*) Medida da absorção de radiação por uma amostra: $A = \log(I_0/I)$

absorver Ato de passar uma substância para o interior de outra. Compare com *adsorver*.

abundância (de um isótopo) Percentagem (em termos do número de átomos) do isótopo que ocorre em uma amostra do elemento. Veja também *abundância natural*.

abundância isotópica Veja *abundância*.

abundância natural (de um isótopo) Abundância de um isótopo em uma amostra de material de ocorrência natural.

ação capilar A subida de líquidos em tubos finos.

aceleração Taxa de mudança da velocidade (na direção ou na magnitude).

aceleração da gravidade (*g*) Aceleração experimentada por um corpo referente ao campo gravitacional na superfície da Terra.

acidez Medida da tendência de doação de um próton.

ácido Veja *ácido de Arrhenius*, *ácido de Brønsted*, *ácido de Lewis*. Usado isoladamente, "ácido" significa normalmente um ácido de Brønsted.

ácido carboxílico Composto orgânico que contém o grupo carboxila, $-COOH$. *Exemplos*: CH_3COOH, ácido acético; C_6H_5COOH, ácido benzoico.

ácido conjugado O ácido de Brønsted que se forma quando uma base de Brønsted aceita um próton. *Exemplo*: NH_4^+ é o ácido conjugado de NH_3.

ácido de Arrhenius Composto que contém hidrogênio e libera íons hidrogênio (H^+) em água. *Exemplos*: HCl, CH_3COOH, mas não CH_4.

ácido de Brønsted Um doador de prótons (uma fonte de íons hidrogênio, H^+). *Exemplos*: HCl; CH_3COOH; HCO_3^-; NH_4^+.

ácido de Lewis Um aceitador de par de elétrons. *Exemplos*: H^+; Fe^{3+}; BF_3.

ácido graxo Um ácido carboxílico com cadeia longa de hidrocarboneto. *Exemplo*: $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, ácido esteárico.

ácido monoprótico Ácido de Brønsted com um único átomo de hidrogênio ácido. *Exemplo*: CH_3COOH.

ácido nucleico (1) Produto da condensação de nucleotídeos. (2) Molécula que armazena as informações genéticas de um organismo.

ácido ou base polipróticos Ácido ou base de Brønsted que pode doar ou aceitar mais de um próton. (Um ácido poliprótico é, às vezes, chamado de ácido polibásico.) *Exemplos*: H_3PO_4, ácido triprótico; N_2H_4, base diprótica.

ácidos e bases fortes Ácidos e bases que estão completamente desprotonados ou completamente protonados, respectivamente, em solução. *Exemplos*: HCl, $HClO_4$ (ácidos fortes); $NaOH$, $Ca(OH)_2$ (bases fortes).

ácidos e bases fracas Ácidos e bases que estão incompletamente desprotonados ou protonados, respectivamente, em solução em água nas concentrações normais. *Exemplos*: HF, CH_3COOH (ácidos fracos); NH_3, CH_3NH_2 (bases fracas).

actinídeo Nome antigo (e ainda muito usado) de actinoide.

actinoide Membro da segunda linha do bloco f (de tório a nobélio).

acurácia Grau de liberdade do erro sistemático. Compare com *precisão*.

adesão Ligação a uma superfície.

adiabático Que não permite ou não é acompanhado pela transferência de energia na forma de calor.

adsorver Ligar uma substância a uma superfície. A superfície *adsorve* a substância. Distingue-se de *absorver*.

aerossol Suspensão de partículas sólidas ou de gotas de líquido em um gás.

afinidade eletrônica (E_{ea}) Energia liberada quando um elétron é adicionado a um átomo ou íon monoatômico em fase gás.

agente ativo na superfície Veja *surfactante*.

agente desidratante Um reagente que remove água ou os elementos da água de um composto. *Exemplo*: H_2SO_4.

agente oxidante Uma espécie que remove elétrons de uma espécie que está sendo oxidada (e que se reduz no processo) em uma reação redox. *Exemplos*: O_2; O_3; MnO_4^-; Fe^{3+}.

agente redutor Espécie que fornece elétrons a uma substância que está sendo reduzida (e que se oxida) em uma reação redox. *Exemplos*: H_2; H_2S; SO_3^{2-}.

agente secante Uma substância que absorve água e mantém seca a atmosfera. *Exemplo*: óxido de fósforo(V).

água de hidratação Veja *hidratação*.

água dura Água que contém sais de cálcio e magnésio dissolvidos.

álcali Solução de base forte em água. *Exemplo*: $NaOH$ em água.

alcano (1) Hidrocarboneto que não contém ligações múltiplas carbono-carbono. (2) Hidrocarboneto saturado. (3) Membro de uma série de hidrocarbonetos derivados formalmente do metano pela inserção repetitiva de grupos $-CH_2-$. Os alcanos têm a fórmula molecular C_nH_{2n+2}. *Exemplos*: CH_4; CH_3CH_3; $CH_3(CH_2)_6CH_3$.

alcano linear Alcano que não tem cadeias laterais. Todos os átomos de carbono estão em uma cadeia linear.

alcano ramificado Alcano com cadeias laterais derivadas de hidrocarbonetos.

álcool Molécula orgânica que contém um grupo $-OH$ ligado a um átomo de carbono que não faz parte de um grupo carbonila ou um anel aromático. Os álcoois são classificados como *primários*, *secundários* ou *terciários*, de acordo com o número de átomos de carbono ligados ao átomo C do sistema C—OH. *Exemplos*: CH_3CH_2OH (primário); $(CH_3)_2CHOH$ (secundário); $(CH_3)_3COH$ (terciário).

aldeído Composto orgânico que contém um grupo −CHO. *Exemplos:* CH_3CHO, etanal (acetaldeído); C_6H_5CHO, benzaldeído.

algarismos significativos (as, em uma medida) Os dígitos da medida até (e incluindo) o primeiro dígito incerto da notação científica. *Exemplo:* 0,0260 mL (isto é, 2,60 × 10^{-2} mL), uma medida com três algarismos significativos (3 as).

alótropos Formas de um elemento que diferem na ligação dos átomos. *Exemplos:* O_2 e O_3; estanho branco e estanho cinzento.

alqueno (1) Hidrocarboneto que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. (2) Membro de uma série de hidrocarbonetos derivados formalmente do eteno pela inserção repetitiva de grupos $-CH_2-$. Os alquenos com uma ligação dupla têm a fórmula molecular C_nH_{2n}. *Exemplos:* $CH_2{=}CH_2$; $CH_3CH{=}CH_2$; $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$.

alquino (1) Hidrocarboneto com uma ligação tripla carbono-carbono, pelo menos. (2) Membro de uma série de hidrocarbonetos derivados formalmente do etino pela inserção repetitiva de grupos $-CH_2-$. Os alquinos com uma ligação tripla têm a fórmula molecular C_nH_{2n-2}. *Exemplos:* $CH{\equiv}CH$; $CH_3C{\equiv}CCH_3$.

amida Composto orgânico formado na reação de uma amina com um ácido carboxílico, no qual um grupo −OH foi substituído pelo grupo amino ou um grupo amino substituído. Uma amida contém o grupo $-CONR_2$. *Exemplo:* CH_3CONH_2, acetamida.

amina Composto derivado formalmente da amônia por substituição de um certo número de átomos H por grupos orgânicos. O número de átomos de hidrogênio substituídos determina sua classificação como *primária*, *secundária* ou *terciária*. *Exemplos.* CH_3NH_2 (primária), $(CH_3)_2NH$ (secundária), $(CH_3)_3N$ (terciária). Veja também *íon quaternário de amônio*.

aminoácido Ácido carboxílico que também contém um grupo amino. Os *aminoácidos essenciais* são aminoácidos que têm de ser ingeridos como parte da dieta humana. *Exemplo:* NH_2CH_2COOH, glicina. Veja a Tabela 19.4

aminoácido essencial Um aminoácido que é componente essencial da dieta porque não pode ser sintetizado no organismo.

amostra Parte representativa de um todo.

ampère (A) A unidade SI de corrente elétrica. Veja também o Apêndice 1B.

amplitude A altura que assume uma função matemática acima do zero. Em um gráfico que representa uma onda é a altura da onda acima da linha central.

análise Veja *análise química*.

análise gravimétrica Um método analítico que usa a medida das massas.

análise por combustão A determinação da composição de uma amostra pela medida das massas dos produtos da combustão.

análise qualitativa A identificação das substâncias presentes em uma amostra.

análise quantitativa A determinação das quantidades ou concentrações das substâncias presentes em uma amostra.

análise química A determinação da composição química de uma amostra. Veja também *qualitativa*, *quantitativa*.

análise volumétrica Método analítico que usa a medida do volume, como em uma *titulação*.

analito A solução de concentração desconhecida em uma titulação. Normalmente, o analito fica em um frasco, não na bureta.

anfiprótico Que tem a capacidade de doar e aceitar prótons. Espécies anfipróticas são muitas vezes chamadas de *anfotéricas*. *Exemplos:* H_2O; HCO_3^-.

anfotérica Que tem a capacidade de reagir com ácidos ou bases. *Exemplos:* Al; Al_2O_3.

ângulo de ligação Em uma molécula ou parte de uma molécula com a estrutura A−B−C, o ângulo entre as ligações A−B e B−C.

anidrido (de ácido) Composto que forma um oxoácido quando reage com água. Veja também *anidrido formal*. *Exemplo:* SO_3, o anidrido do ácido sulfúrico.

anidrido Veja *anidrido de ácido*.

anidrido formal *Anidrido de ácido* que não reage necessariamente com água para dar o ácido correspondente. *Exemplo:* CO é o anidrido formal do ácido fórmico, HCOOH.

anidro Que não contém água. *Exemplo:* $CuSO_4$, a forma anidra do sulfato de cobre(II). Compare com *hidrato*.

ânion Íon com carga negativa. *Exemplos:* F^-, SO_4^{2-}.

anquilador de radicais Substância que reage com radicais e inibe uma reação em cadeia.

anisotrópico Que depende da orientação.

anodo Eletrodo em que ocorre a oxidação.

anodo de sacrifício Eletrodo de metal que se decompõe para proteger um artefato metálico. Veja *proteção catódica*.

antilogaritmo Se o logaritmo na base *B* é *x*, então o antilogaritmo de *x* é B^x. O *antilogaritmo comum* de *x* é 10^x. O *antilogaritmo natural* de *x* é a exponencial e^x.

antioxidante Substância que reage com radicais e impede a oxidação de outra substância.

antipartícula Partícula que tem a mesma massa de uma partícula subatômica, porém carga de nome oposto. *Exemplo:* pósitron, a antipartícula de um elétron.

aproximação do estado estacionário A hipótese de que a velocidade de formação líquida dos intermediários de reação é zero.

aquecimento O ato de transferência de energia na forma de calor.

aquiral Que não é quiral. Superponível a sua imagem no espelho. Veja também *quiral*.

areno Hidrocarboneto aromático.

arranjo de elétrons (modelo VSEPR) A geometria tridimensional do arranjo de ligações e pares isolados em torno de um átomo central de uma molécula ou íon.

arredondamento Ajuste de um resultado numérico para o número correto de algarismos significativos.

atividade (1) Na termodinâmica, a_J, a concentração ou pressão de uma espécie J expressa em termos da pressão parcial ou concentração das espécies em relação a seu valor padrão; (2) em radioatividade, o número de desintegrações nucleares por segundo.

atividade óptica Capacidade de uma substância de girar o plano da luz polarizada que a atravessa.

atmosfera (1) Camada de gases que circunda um planeta (mais especificamente a camada de ar do planeta Terra). (2) Unidade de pressão (1 atm = 1,013 25 × 10^5 Pa).

átomo (1) A menor partícula de um elemento que tem as propriedades químicas do elemento. (2) Uma espécie eletricamente neutra formada por um núcleo e seus elétrons.

átomo de hidrogênio ácido Átomo de hidrogênio (mais exatamente o próton daquele átomo de hidrogênio) que pode ser doado a uma base.

átomo de muitos elétrons Um átomo com mais de um elétron.

átomo nuclear A estrutura do átomo proposta por Rutherford: um núcleo central, pequeno, muito denso, com carga positiva, rodeado por elétrons.

atração de Coulomb A atração entre cargas elétricas de nomes opostos.

autoionização Veja *autoprotólise*.

autoprotólise Reação em que um próton é transferido entre duas moléculas da mesma substância. Os produtos são o ácido conjugado e a base conjugada da substância. *Exemplo:* $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$.

azeótropo Mistura de líquidos que ferve sem mudança de composição. Um *azeótropo de ponto de ebulição mínimo* (um azeótropo de mínima) tem o ponto de ebulição inferior ao dos componentes. Um *azeótropo de ponto de ebulição máximo* (um azeótropo de máxima) tem o ponto de ebulição superior ao dos componentes.

balanço de carga A exigência de que, como uma solução é neutra, a concentração de cargas positivas referente aos cátions tem de ser igual à concentração de cargas negativas referente aos ânions.

balanço material A exigência de que a soma das concentrações de todas as formas do soluto em uma solução seja igual à concentração inicial do soluto. *Exemplo:* A soma das concentrações de HCN e CN^- em uma solução de HCN em água é igual à concentração inicial de HCN.

balão volumétrico Balão calibrado que contém um volume especificado.

banda de condução A banda de níveis de energia incompletamente ocupada de um sólido.

banda de estabilidade Região de um gráfico do número de massa contra o número atômico em que existem núcleos estáveis.

banda de valência Na teoria dos sólidos, uma banda de níveis de energia completamente ocupada por elétrons.

bar Unidade de pressão: 1 bar = 10^5 Pa.

barômetro Instrumento que mede a pressão atmosférica.

base Veja *base de Arrhenius, base de Brønsted, base de Lewis*. Usada isoladamente, "base" normalmente significa base de Brønsted.

base conjugada A base de Brønsted formada quando um ácido de Brønsted doa um próton. *Exemplo:* NH_3 é a base conjugada de NH_4^+.

base de Arrhenius Composto que produz íons hidróxido (OH^-) em água. *Exemplos:* NaOH, NH_3; mas não Na, porque não é um composto.

base de Brønsted Um aceitador de prótons (uma espécie à qual íons hidrogênio, H^+, podem se ligar). *Exemplos:* OH^-; Cl^-, $CH_3CO_2^-$; HCO_3^-; NH_3.

base de Lewis Um doador de par de elétrons. *Exemplos:* OH^-, H_2O; NH_3.

bateria Coleção de células galvânicas colocadas em série. A voltagem que a bateria produz é a soma das voltagens de cada célula.

becquerel (Bq) A unidade SI de radioatividade (uma desintegração por segundo).

binário Dois componentes, como em *mistura binária* e *composto binário* (iônico ou *molecular*). *Exemplos:* acetona e água (uma mistura binária); HCl, $CaCl_2$, C_6H_6 (compostos binários; $CaCl_2$ é iônico, HCl e C_6H_6 são moleculares).

bioenergética A produção e utilização da energia nas células [illegible]

biologia molecular Estudo das funções de organismos vivos em termos de sua composição molecular.

biomassa O material orgânico do planeta produzido anualmente por fotossíntese.

biomaterial Um material retirado ou fabricado a partir de [illegible]

bioquímica O estudo de substâncias, processos e reações biologicamente importantes.

birradical Uma espécie com dois elétrons desemparelhados. Exemplo: $\cdot CH_2CH_2CH_2\cdot$.

blindagem Repulsão experimentada por um elétron em um átomo. Ela tem origem nos outros elétrons presentes e se opõe à atração exercida pelo núcleo.

bloco (bloco s, bloco p, bloco d, bloco f) Região da tabela periódica que contém elementos para os quais, de acordo com o princípio da construção, a subcamada correspondente está sendo preenchida.

buraco octaédrico Cavidade em uma rede cristalina (geralmente em empacotamento compacto) formada por seis esferas colocadas nos vértices de um octaedro regular.

buraco tetraédrico Cavidade em uma estrutura cristalina (geralmente de empacotamento compacto) formada por uma esfera no espaço entre três outras.

bureta Um tubo cilíndrico graduado, de diâmetro pequeno e dotado de uma torneira, que é usado para medir o volume de líquido transferido de um recipiente para outro.

cadeia lateral Substituinte hidrocarboneto em uma cadeia de um hidrocarboneto maior.

calcogênios Oxigênio, enxofre, selênio e telúrio, do Grupo 16/VI da Tabela Periódica.

cálculo diferencial A parte da matemática que trata das inclinações de curvas e das quantidades infinitesimais. Veja também o Apêndice 1F.

cálculo integral Parte da matemática que trata das combinações de quantidades infinitesimais e das áreas sob as curvas. Veja também o Apêndice 1F.

calibração Interpretação de uma observação por comparação com informações conhecidas.

calor (q) A energia transferida em consequência de uma diferença de temperatura entre um sistema e sua vizinhança.

caloria (cal) Uma unidade de energia. A unidade é agora definida em termos do joule, por 1 cal = 4,184 J, exatamente. A *caloria nutricional* corresponde a 1 kcal.

caloria nutricional (Cal) Unidade usada em ciência dos alimentos para medir o valor calórico dos alimentos; 1 caloria nutricional = 1 quilocaloria.

calorímetro Aparelho usado para determinar o calor liberado ou absorvido em um processo pela medida da variação de temperatura.

camada Todos os orbitais de um determinado número quântico principal. *Exemplo:* O orbital 2s e os três orbitais 2p da camada com $n = 2$.

camada de valência A camada mais externa de um átomo. *Exemplo:* a camada $n = 2$ dos átomos do Período 2.

camada de valência estendida Uma camada de valência que contém mais de oito elétrons. Também chamada de *octeto expandido*. *Exemplos:* as camadas de valência de P e S em PCl_5 e SF_6.

camada fechada (ou **subcamada**) Camada (ou subcamada) que contém o número máximo de elétrons permitido pelo princípio da exclusão. *Exemplo:* o caroço semelhante ao neônio $1s^2 2s^2 2p^6$

campo Influência que se estende sobre uma região do espaço. *Exemplos:* um *campo elétrico*, de uma carga; um *campo magnético*, de um ímã ou uma carga em movimento.

campo cristalino Influência eletrostática dos ligantes (modelados como cargas pontuais negativas) sobre o íon central de um complexo. A *teoria do campo cristalino* é uma racionalização das propriedades ópticas, magnéticas e termodinâmicas dos complexos em termos do campo cristalino de seus ligantes.

campo elétrico Região de influência que afeta partículas carregadas.

campo eletromagnético Região de influência gerada pela aceleração de partículas carregadas.

campo magnético Região de influência que afeta o movimento de partículas carregadas.

candela (cd) A unidade SI de intensidade luminosa. Veja também o Apêndice 1B.

capacidade calorífica (C) Razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura produzido. A *capacidade calorífica em pressão constante*, C_P, e a *capacidade calorífica em volume constante*, C_V, são normalmente diferentes. Veja também *capacidade calorífica molar*; *capacidade calorífica específica*.

capacidade calorífica específica A capacidade calorífica de uma amostra dividida por sua massa.

capacidade calorífica molar (C_m) Capacidade calorífica por mol de substância.

capacidade de tamponamento Quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada ao sistema antes de um tampão perder sua capacidade de resistir às variações de pH.

captura de elétron Captura, por um núcleo, de um dos elétrons *s* de seu próprio átomo.

característica (de um logaritmo) O número que precede a vírgula decimal.

caráter iônico A importância da contribuição de estruturas iônicas para a ressonância de uma molécula ou íon.

carboidrato Composto de fórmula geral $C_m(H_2O)_n$, embora pequenos desvios sejam frequentemente encontrados. Incluem celulose, amidos e açúcares. *Exemplos:* $C_6H_{12}O_6$, glicose; $C_{12}H_{22}O_{11}$, sacarose.

carga Medida da energia com a qual uma partícula pode interagir eletrostaticamente com outra partícula.

carga formal (1) Carga elétrica de um átomo em uma molécula que lhe é atribuída considerando que a ligação é covalente apolar. (2) Carga formal (CF) = número de elétrons de valência do átomo livre − (número de elétrons em pares isolados + ½ × número de elétrons partilhados).

carga fundamental (*e*) A magnitude da carga de um elétron.

carga nuclear efetiva (Z_{ef}) A carga nuclear observada depois de levar em conta a blindagem provocada pelos outros elétrons do átomo.

carga parcial Carga proveniente de pequenas variações da distribuição de elétrons. Uma carga parcial pode ser positiva (δ+) ou negativa (δ−).

caroço As camadas internas fechadas de um átomo.

catalisador Substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida. Um catalisador é *homogêneo* se ele está na mesma fase dos reagentes e é *heterogêneo* se está em uma fase diferente da dos reagentes. *Exemplos:* homogêneo, Br_2(aq) na decomposição de H_2O_2(aq); heterogêneo, Pt no processo de Ostwald.

catalisador de Ziegler-Natta Um catalisador estereoespecífico de reações de polimerização, que consiste em tetracloreto de titânio e trietil-alumínio.

catalisador homogêneo Veja *catalisador*.

catalisador microporoso Um catalisador com estrutura aberta, porosa. *Exemplo:* uma zeólita.

catástrofe do ultravioleta A predição clássica de que qualquer corpo negro em qualquer temperatura deveria emitir radiação ultravioleta intensa.

cátion Íon com carga positiva. *Exemplos:* Na^+, NH_4^+, Al^{3+}.

catodo O eletrodo em que ocorre a redução.

célula a combustível Célula eletroquímica primária à qual os reagentes são fornecidos continuamente de uma fonte externa enquanto a célula está em uso.

célula de concentração Célula galvânica em que os eletrodos têm a mesma composição mas estão em concentrações diferentes.

célula eletrolítica Veja *célula eletroquímica*.

célula eletroquímica Sistema formado por dois eletrodos em contato com um eletrólito. Uma *pilha galvânica* (*pilha voltaica*) é um conjunto de células eletroquímicas usado para a produção de eletricidade. Uma *célula eletrolítica* é uma célula eletroquímica em que a corrente elétrica é usada para produzir uma mudança química.

célula galvânica Veja *célula eletroquímica*.

célula primária Uma célula galvânica que produz eletricidade a partir de produtos químicos colocados em seu interior e selados no momento da fabricação. Ela não pode ser recarregada.

célula secundária Uma *célula galvânica* que deve ser carregada (ou recarregada) com o auxílio de corrente externa antes de poder ser usada.

célula unitária A menor unidade que, ao ser alinhada repetidamente, sem falhas, pode reproduzir um cristal inteiro.

célula voltaica Veja *célula eletroquímica*.

cerâmica (1) Sólido obtido pela ação do calor sobre as argilas. (2) Sólido inorgânico não cristalino que contém, em geral, óxidos, boretos e carbetos.

cetona Composto orgânico que contém um grupo carbonila entre dois átomos de carbono, na forma R−CO−R. *Exemplo:* $CH_3-CO-CH_2CH_3$, butanona.

ciclo (1) Na termodinâmica, uma sequência de mudanças que começa e termina no mesmo estado. (2) Na espectroscopia, uma inversão completa da direção do campo eletromagnético e seu retorno à direção original.

ciclo de Born-Haber Série fechada de reações usada para expressar a entalpia de formação de um sólido iônico em termos de contribuições que incluem a entalpia de rede.

cicloalcano Hidrocarboneto alifático saturado no qual os átomos de carbono formam um anel. *Exemplo:* C_6H_{12}, ciclo-hexano.

ciência O conjunto sistematizado, coletado e organizado do conhecimento baseado no experimento, na observação e na cuidadosa análise racional.

ciência dos materiais Estudo das estruturas químicas, composições e propriedades dos materiais.

cinética química O estudo das velocidades das reações químicas e das etapas pelas quais elas ocorrem.

clatrato Estrutura na qual uma molécula de uma substância permanece em uma gaiola feita de moléculas de outra substância, normalmente água. *Exemplo*: SO_2 em água.

coagulação Formação de agregados de partículas coloidais.

coeficiente de absorção molar Constante de proporcionalidade entre a absorbância de uma amostra e o produto de sua concentração molar pelo passo óptico. Veja também *lei de Beer*.

coeficiente de atividade (γ_J) O fator de proporcionalidade entre a atividade de uma espécie e sua concentração molar ou pressão parcial (dividida pelo valor padrão). *Exemplo*: para um soluto J, $a_J = \gamma_J[J]/c°$.

coeficientes estequiométricos Os números que multiplicam as fórmulas nas equações químicas. *Exemplos*: 1, 1 e 2 em $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$.

coesão O ato ou estado em que as partículas de uma substância aderem umas às outras.

coloide (ou suspensão coloidal) Uma dispersão de pequenas partículas com diâmetros entre 1 nm e 1 μm em um gás, líquido ou sólido. *Exemplo*: leite.

combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) Um orbital molecular é formado pela superposição de orbitais atômicos (um LCAO-MO).

combustão Reação em que um elemento ou composto queima em oxigênio. *Exemplo*: $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$.

combustíveis fósseis Resíduos parcialmente decompostos da vida vegetal e marinha (principalmente carvão, óleo e gás natural).

complementaridade A impossibilidade de saber a posição de uma partícula com uma grande precisão arbitrária, se o momento linear é conhecido com precisão.

complexo (1) A combinação de um ácido de Lewis e uma base de Lewis em ligação covalente coordenada. (2) Espécie formada por vários ligantes (as bases de Lewis), que têm existência independente, em ligação com um único átomo ou íon central de metal (o ácido de Lewis). *Exemplos*: (1) $H_3N{-}BF_3$; (2) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; $[PtCl_4]^{2-}$.

complexo ativado Combinação instável de moléculas dos reagentes que pode prosseguir para formar produtos ou se separar para formar novamente os reagentes.

complexo de coordenação O produto da reação de um ácido de Lewis e uma base de Lewis para formar uma ligação covalente coordenada. Ver *composto de coordenação*.

complexo de spin alto Um complexo d^n com o número máximo de elétrons com spins desemparelhados.

complexo de spin baixo Um complexo d^n com o número mínimo de elétrons com os spins desemparelhados.

complexo octaédrico Complexo em que seis ligantes estão nos vértices de um octaedro regular, com um átomo de metal ou íon no centro. *Exemplo*: $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

complexo quadrado planar Complexo no qual quatro ligantes estão nos vértices de um quadrado com o átomo de metal no centro.

complexo tetraédrico Complexo em que quatro ligantes ficam nos vértices de um tetraedro regular com um átomo de metal no centro. *Exemplo*: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

comportamento de Arrhenius Uma reação mostra comportamento de Arrhenius se um gráfico de ln *k* contra 1/*T* for uma linha reta. Veja *equação de Arrhenius*.

composição em percentagem de massa A massa de uma substância existente em uma amostra expressa na forma de uma percentagem da massa total da amostra.

composição percentual Veja *composição em percentagem de massa*.

composto (1) Combinação específica de elementos que podem ser separados por técnicas químicas, mas não por técnicas físicas. (2) Substância formada por átomos de dois ou mais elementos em uma razão definida e imutável.

composto aromático Um composto orgânico em que um anel de benzeno é parte da estrutura. *Exemplos*: C_6H_6 (benzeno); C_6H_5Cl (cloro-benzeno); $C_{10}H_8$ (naftaleno).

composto de coordenação Complexo neutro ou um composto iônico no qual pelo menos um dos íons é um complexo. *Exemplos*: $Ni(CO)_4$; $K_3[Fe(CN)_6]$.

composto deficiente de elétrons Composto com menos elétrons do que o necessário para que ele tenha uma estrutura de Lewis válida. *Exemplo*: B_2H_6.

composto hipervalente Composto que contém um átomo com mais átomos ligados do que o permitido pela regra do octeto. *Exemplo*: SF_6.

composto inorgânico Um composto que não é orgânico. Veja também *composto orgânico*.

composto intermetálico Composto inorgânico formado por dois metais em proporções específicas. *Exemplos*: NiTi, Ag_7Sn, FeCo.

composto intersticial Composto em que um certo tipo de átomos ocupa os buracos da rede de outros átomos. *Exemplo*: um carbeto intersticial.

composto iônico Composto formado por íons. *Exemplos*: NaCl; KNO_3.

composto molecular Composto formado por moléculas. *Exemplos*: água, hexafluoreto de enxofre; ácido benzoico.

composto orgânico Composto que contém o elemento carbono e, em geral, hidrogênio. (Os carbonatos são normalmente excluídos.)

composto organometálico Composto que contém uma ligação carbono-metal. *Exemplo*: $Ni(CO)_4$ (complexos de CN são normalmente excluídos.)

composto policíclico Composto aromático em que dois ou mais anéis de benzeno compartilham dois átomos de carbono vizinhos. *Exemplo*: naftaleno.

composto termodinamicamente estável (1) Composto que não tem tendência termodinâmica a se decompor em seus elementos. (2) Composto com energia livre de Gibbs de formação negativa.

composto termodinamicamente instável (1) Composto que tem tendência termodinâmica a se decompor em seus elementos. (2) Composto com energia livre de Gibbs de formação positiva.

compressível Capacidade de ser confinado em um volume menor.

comprimento de onda (λ) A distância máximo a máximo de uma onda.

comprimir Reduzir o volume de uma amostra.

concentração A quantidade de substância em um determinado volume. Veja também *concentração molar*.

concentração inicial (de um ácido ou base fracos) A concentração no momento da preparação, como se não ocorresse desprotonação ou protonação.

concentração molar ([J]) Quantidade (em mols) de soluto por litro de solução.

condensação Formação de uma fase líquido ou sólido a partir da fase gás de uma substância.

condição de contorno Uma restrição no valor da função de onda de uma partícula.

condição de freqüência de Bohr Relação entre a mudança de energia de um átomo ou molécula e a freqüência da radiação emitida ou absorvida: $\Delta E = h\nu$.

condição de pré-equilíbrio Pré-equilíbrio que se estabelece (ou é presumido) quando um intermediário se forma em uma reação de equilíbrio rápido antes de uma etapa lenta em um mecanismo de reação.

condições normais de temperatura e pressão (CNTP) 25°C (298,15 K) e 1 bar.

condução elétrica A condução de carga elétrica através da matéria. Veja também *condutor eletrônico*; *condução iônica*.

condução iônica A condução elétrica em que a carga é transportada por íons. Veja também *condução elétrica*; *condutor eletrônico*.

condutividade elétrica (κ) Medida da capacidade de uma substância de conduzir eletricidade (em siemens por metro).

condutor eletrônico Substância que conduz eletricidade pelo movimento de elétrons.

condutor metálico Um condutor de elétrons cuja resistência aumenta quando a temperatura sobe.

conectividade (dos átomos em uma molécula) O esquema de ligação dos átomos de uma molécula.

configuração Veja *configuração eletrônica*.

configuração eletrônica A ocupação de orbitais de um átomo ou molécula. *Exemplo*: N: 1s 2s 2p

conformações Formas moleculares que podem se interconverter pela rotação de ligações, sem quebra e formação de ligações.

congêneres Elementos que estão no mesmo grupo da Tabela Periódica.

conjunto da matéria Matéria composta por um número muito grande de átomos. Veja *propriedade do conjunto da matéria*.

constante de acidez (K_a) Constante de equilíbrio da transferência de próton para a água. Para um ácido HA, $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$ no equilíbrio.

constante de autoprotólise A constante de equilíbrio da reação de autoprotólise. *Exemplo*: para a água, K_w, com $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

constante de autoprotólise da água (K_w) A constante de equilíbrio da autoprotólise (autoionização) da água, $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

constante de Avogadro O número de objetos por mol de objetos ($N_A = 6{,}02214 \times 10^{23}\ mol^{-1}$). O *número de Avogadro* é o número de objetos em 1 mol de objetos (em outras palavras, o número sem dimensões $6{,}02214 \times 10^{23}$).

constante de basicidade (K_b) Constante de equilíbrio para a transferência de próton da água para uma base. Para a base B, $K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$.

constante de Boltzmann (k) Uma constante fundamental; $k = 1{,}38066 \times 10^{-23}\ J{\cdot}K^{-1}$. Note que $R = N_A k$.

constante de decaimento (k) A constante de velocidade do decaimento radioativo.

constante de dissociação Veja *constante de acidez*.

constante de equilíbrio (K) Expressão característica da composição da mistura de reação no equilíbrio, cuja forma é regida pela lei da ação das massas. *Exemplo*: $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K = (P_{NH_3})^2/P_{N_2}(P_{H_2})^3$.

constante de estabilidade Veja *constante de formação*.

constante de Faraday (F) A magnitude da carga por mol de elétrons; $F = N_A e = 96{,}485\ kC{\cdot}mol^{-1}$.

constante de formação (K_f) Constante de equilíbrio de formação de um complexo. A *constante de formação total* é o produto das constantes de formação das várias etapas. O inverso da constante de formação ($1/K_f$) é chamado de *constante de estabilidade*.

constante de formação total Veja *constante de formação*.

constante de Henry A constante k_H que aparece na *lei de Henry*.

constante de ionização Veja *constante de acidez*.

constante de ionização (dissociação) do ácido (K_a). Veja *constante de acidez*.

constante de ionização da base Veja *constante de basicidade*.

constante de Madelung (A) Número que aparece na expressão da energia da rede e depende do tipo da rede cristalina. *Exemplo*: $A = 1{,}748$ para a estrutura tipo sal-gema.

constante de massa atômica (m_u, antigamente amu) Um doze avos da massa de um átomo de carbono-12.

constante de Michaelis (K_M) Constante da lei de velocidade do *mecanismo de Michaelis-Menten*.

constante de Planck (h) Constante fundamental da natureza cujo valor é $6{,}626 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s$.

constante de Rydberg ($\mathcal{R}$) A constante da fórmula das freqüências das linhas do espectro do átomo de hidrogênio, $\mathcal{R} = 3{,}290 \times 10^{15}\ Hz$.

constante de solubilidade Veja *produto de solubilidade*.

constante de velocidade (k) A constante de proporcionalidade de uma lei de velocidade.

constante do ponto de congelamento (k_f) Constante de proporcionalidade entre o abaixamento do ponto de congelamento e a molalidade do soluto.

constante do ponto de ebulição (k_b) A constante de proporcionalidade entre a elevação do ponto de ebulição e a molalidade de um soluto.

constante dos gases (R) (1) A constante que aparece na lei do gás ideal. Veja a capa posterior interna deste livro para valores. (2) $R = N_A k$, em que k é a *constante de Boltzmann*.

contador de cintilações Instrumento usado para detectar e medir a radioatividade que utiliza o fato de que algumas substâncias cintilam quando expostas à radiação.

contador Geiger Instrumento usado para detectar e medir a radioatividade que funciona na base da ionização causada pela radiação incidente.

contração de lantanídeo A redução do raio atômico dos elementos que seguem os lantanídeos abaixo do valor esperado por extrapolação da tendência de cima para baixo de um grupo (que é conseqüência da pouca capacidade de blindagem dos elétrons f).

coordenação Uso de um par isolado para formar uma ligação covalente coordenada. Exemplos: $F_3B + {:}NH_3 \rightarrow F_3B{-}NH_3$; $Ni + 4\,CO \rightarrow Ni(CO)_4$.

coordenadas esféricas polares Coordenadas de um ponto expressas em termos do raio r, da colatitude θ e do azimute ϕ.

copolímero Polímero formado pela mistura de monômeros diferentes. Nos *copolímeros aleatórios*, a sequência de monômeros não tem ordem específica; nos *copolímeros alternados*, dois monômeros se alternam; nos *copolímeros em bloco*, regiões formadas por um dos monômeros se alternam com regiões formadas pelo outro; nos *polímeros grafitizados*, cadeias formadas por um monômero ligam-se a uma cadeia principal formada pelo outro monômero.

copolímero aleatório Veja *copolímero*.

copolímero com alternação Veja *copolímero*.

copolímero em bloco Veja *copolímero*.

copolímero grafitizado Veja *copolímero*.

cor complementar A cor na qual a luz branca se transforma quando uma das cores constituintes é retirada.

corpo negro Objeto que absorve e emite todas as frequências de radiação, sem distinção.

corrente (I) Velocidade de fornecimento de carga. A corrente é medida em *ampères* (A), com 1 A = 1 C·s

corrosão A reação indesejada de um material que leva à sua dissolução ou consumo. *Exemplo*: a oxidação indesejada de um metal.

corrosivo (1) Reagente que pode causar corrosão. (2) Reagente que tem alta reatividade, como a de um agente oxidante forte ou um ácido ou base concentrados.

covalência variável Capacidade de um elemento de formar um número variável de ligações covalentes. *Exemplo*: S em SO_2 e SO_3.

craqueamento O processo de conversão de frações do petróleo em moléculas menores com mais ligações duplas. *Exemplo*: $CH_3(CH_2)_6CH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_4CH_3 + CH_3CH{=}CH$

criogenia O estudo da matéria em temperaturas muito baixas.

crioscopia Medida da massa molar com o uso do abaixamento do ponto de congelamento.

cristal líquido Substância que flui como um líquido mas é formada por moléculas que estão em um arranjo moderadamente ordenado. Os cristais líquidos podem ser *nemáticos*, *esméticos* ou *colestéricos*, dependendo do arranjo das moléculas.

cristal líquido liotrópico Cristal líquido formado pela ação de um solvente sobre um soluto.

cristal líquido termotrópico Cristal líquido preparado por fusão da fase sólida.

cristalização Processo pelo qual um soluto sai de uma solução na forma de cristais.

cromatografia Técnica de separação que depende da capacidade de fases diferentes em adsorver substâncias em diferentes graus.

cromatografia líquido-gás Uma versão da cromatografia na qual um gás transporta a amostra sobre uma fase líquida estacionária.

cromatograma O registro do sinal de um detetor (ou o registro em papel da impressora) obtido na análise cromatográfica de uma mistura.

curie (Ci) Unidade de atividade (para radioatividade).

curva de aquecimento Gráfico da variação da temperatura de uma amostra que é aquecida em velocidade constante.

curva de pH Gráfico do pH de uma mistura de reação contra o volume do titulante adicionado em uma titulação ácido-base.

curva de resfriamento Gráfico da variação da temperatura de uma amostra no tempo com perda de energia em velocidade constante. Compare com curva de aquecimento.

dados Informações fornecidas ou obtidas em experimentos.

datação isotópica Determinação da idade de objetos pela medida da atividade de um isótopo radioativo que ele contém, particularmente ^{14}C.

datação radiocarbono *Datação isotópica* baseada especificamente no uso do carbono-14.

debye (D) Unidade usada para os momentos de dipolo elétricos: $1\ D = 3{,}336 \times 10^{-30}$ C·m.

decaimento beta (β) Decaimento nuclear devido à emissão de *partículas* β.

decaimento exponencial Variação com o tempo na forma e^{-kt}. *Exemplo*: $[A] = [A]_0e^{-kt}$.

decaimento nuclear A quebra parcial espontânea de um núcleo (inclusive sua fissão). O decaimento nuclear é também conhecido como *desintegração nuclear*. *Exemplo*: $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}\alpha$

decantar Retirar, por derramamento, um líquido que está acima de outro líquido mais denso ou de um sólido.

decomposição Reação na qual uma substância se decompõe em substâncias mais simples; a *decomposição térmica* é a decomposição provocada pelo calor. *Exemplo*: $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$

decomposição térmica Veja *decomposição*.

definição de Brønsted-Lowry Definição de ácidos e bases em termos da facilidade que as moléculas e íons têm em participar da transferência de um próton.

degenerados Que têm a mesma energia. *Exemplo*: orbitais atômicos da mesma subcamada.

delta (Δ, em uma equação química) Símbolo para mostrar que a reação ocorre em temperaturas elevadas.

delta X (ΔX) A diferença entre o valor final e o valor inicial de uma propriedade, $\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$. *Exemplos*: ΔT; ΔE.

densidade (d) A massa de uma amostra de substância dividida por seu volume: $d = m/V$

densidade de entalpia (de um combustível) A entalpia de combustão por litro (sem o sinal negativo).

densidade de probabilidade (de uma partícula) Função que, quando multiplicada pelo volume da região considerada, dá a probabilidade de que a partícula seja encontrada naquela região do espaço. Veja também *interpretação de Born*.

deposição A condensação de um vapor diretamente a sólido. A deposição é o inverso da *sublimação*.

desenvolvimento sustentável A utilização econômica e a renovação de recursos acopladas à redução de resíduos perigosos e ao respeito ao meio ambiente.

desidrogenação Remoção de um átomo de cada um de dois átomos de carbono vizinhos que leva à formação de uma ligação múltipla carbono-carbono.

desidro-halogenação Remoção de um átomo de hidrogênio e um de halogênio de átomos de carbono vizinhos em um halogeno-alcano.

desigualdade de Clausius A relação $\Delta S \geq q/T$.

deslocalizado Espalhado por uma região. Em particular, os *elétrons deslocalizados* são elétrons que se espalham por vários átomos de uma molécula.

deslocamento livre médio A distância média que uma molécula viaja entre colisões.

desnaturação A perda de estrutura de uma macromolécula, como uma proteína, por exemplo.

desordem de posição Existência de regiões desordenadas das moléculas. Uma contribuição para a entropia.

desordem térmica Desordem decorrente do movimento térmico das moléculas.

desproporcionação Reação redox em que um elemento é simultaneamente oxidado e reduzido. *Exemplo:* 2 Cu^{+}(aq) → Cu(s) + Cu^{2+}(aq).

desprotonação Perda de um próton de um ácido de Brønsted. *Exemplo:* NH_4^{+}(aq) + H_2O(l) → H_3O^{+}(aq) + NH_3(aq).

destilação A separação dos componentes de uma mistura pelo uso de suas diferentes volatilidades.

destilação fracionada Separação dos componentes de uma mistura líquida por destilação repetida, com o aproveitamento das diferenças de volatilidade.

destilado Líquido obtido por destilação.

desvio negativo (da lei de Raoult) Tendência de uma solução não ideal de ter pressão de vapor inferior à prevista pela lei de Raoult.

dêuteron O núcleo de um átomo de deutério, $^{2}H^{+}$, formado por um próton e um nêutron.

diagrama de célula A descrição de uma célula eletroquímica que corresponde a uma determinada reação de célula. *Exemplo:* Zn(s) |Zn(s)$^{+2}$(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s).

diagrama de fases Sumário gráfico das condições de temperatura e pressão em que as várias fases (sólido, líquido e gás) de uma substância existem. Um *diagrama de fases de um componente* é um diagrama de fases de uma substância.

diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares Descrição das energias relativas dos orbitais moleculares de uma molécula.

diagrama temperatura-composição Diagrama de fases que mostra como o ponto de ebulição normal de uma mistura líquida varia com a composição.

diamagnética (substância) Substância que tende a se afastar de um campo magnético. Formada por átomos íons ou moléculas sem elétrons desemparelhados. *Exemplos:* a maior parte das substâncias comuns.

diamina Composto orgânico que tem dois grupos $-NH_2$.

diatérmico Capaz de permitir a passagem de energia na forma de calor. *Exemplo:* paredes diatérmicas.

diferença de potencial A diferença de potencial elétrico entre dois pontos é uma medida do trabalho que tem de ser feito para mover uma carga elétrica de um ponto a outro. A diferença de potencial é medida em volts, V, e é comumente chamada de *voltagem*.

difração A deflexão de ondas e a interferência resultante causada por um objeto em sua trajetória. Veja também *difração de raios X*.

difração de raios X Análise de estruturas cristalinas pelo estudo das figuras de interferência de um feixe de raios X.

difusão O espalhamento de uma substância através de outra.

diluído Descreve uma solução em que o soluto está em baixa concentração.

diluir Reduzir a concentração de um soluto por adição de solvente.

dímero O resultado da união de duas moléculas idênticas. *Exemplo:* Al_2Cl_6, formado por duas moléculas de $AlCl_3$.

diol Composto orgânico com dois grupos $-OH$.

dipeptídeo Oligopeptídeo formado pela condensação de dois aminoácidos.

dipolo Veja *dipolo elétrico*, *momento de dipolo instantâneo*.

dipolo elétrico Uma carga positiva próxima de uma carga igual de sinal contrário.

diprótico Um ácido com dois átomos de hidrogênio ácidos. Veja também *ácidos* ou *bases polipróticos*.

dispersão (1) A separação, no espaço, da luz em seus componentes (por um prisma). (2) Veja *suspensão*.

dissacarídeo Molécula de carboidrato formada por duas unidades sacarídeo. *Exemplo:* $C_{12}H_{22}O_{11}$, sacarose.

dissociação (1) A quebra de uma ligação. (2) A separação de íons que ocorre quando um sólido iônico se dissolve.

dissociação heterolítica Dissociação em íons. *Exemplo:* CH_3I → CH_3^{+} + I^{-}. Compare com *dissociação homolítica*.

dissociação homolítica Dissociação em radicais. *Exemplo:* CH_3I → $\cdot CH_3$ + $\cdot I$. Compare com *dissociação heterolítica*.

distância de ligação A distância entre os centros de dois átomos em ligação química.

distribuição (de velocidades moleculares) A fração de moléculas de gás que se move em cada velocidade em um determinado instante.

distribuição de Maxwell das velocidades moleculares A fórmula de cálculo da percentagem de moléculas que se move a uma dada velocidade em um gás em uma temperatura determinada.

domínio A região de um metal em que os spins dos elétrons dos átomos estão alinhados, resultando em *ferromagnetismo*.

dopagem A adição de quantidades pequenas conhecidas de uma segunda substância a uma substância sólida pura.

dose absorvida (de radiação) Energia transferida para uma determinada massa de amostra quando exposta à radiação (particularmente, mas não exclusivamente, radiação nuclear). A dose absorvida é medida em *rad* ou *gray*.

dose absorvida de radiação (rad) A quantidade de radiação que deposita 10^{-2} J de energia por quilograma de tecido.

dose equivalente A dose de radiação experimentada por uma amostra, modificada para levar em conta a eficiência *biológica relativa da radiação*. A dose equivalente é medida em sieverts (antigamente, em rems).

dualidade onda-partícula O caráter combinado de onda e partícula que têm a radiação e a matéria.

dublete O par $1s^2$ da configuração eletrônica semelhante ao hélio.

ductilidade Capacidade de se transformar em um fio (como os metais).

ebulição Vaporização rápida de um líquido. Veja *temperatura de ebulição*.

efeito do íon comum Redução da solubilidade de um sal pela presença de outro sal com um íon em comum. *Exemplo:* a solubilidade menor de AgCl em NaCl(aq) do que em água pura.

efeito do par inerte Observação de que um elemento tem valência menor do que seu número de grupo sugere. Um *par inerte* é um par de elétrons de valência da camada s que estão fortemente ligados ao átomo e podem não participar da formação da ligação.

efeito estufa Bloqueio, por alguns gases atmosféricos (notadamente o dióxido de carbono), da irradiação do calor da superfície da Terra, de volta ao espaço, que leva à possibilidade de um aumento global da temperatura.

efeito fotoelétrico Emissão de elétrons da superfície de um metal quando a radiação eletromagnética a atinge.

efeito Joule-Thompson O resfriamento de um gás que se expande.

efervescer Sair da solução na forma de gás.

efetividade biológica relativa (Q) Fator usado para avaliar o estrago causado por uma determinada dose de radiação.

efusão A passagem de uma substância (particularmente gases) através de um furo pequeno para um ambiente de pressão inferior.

eixo internuclear Linha reta entre os núcleos de dois átomos ligados.

elasticidade A capacidade de retorno à forma original após distorção.

elastômero Um polímero elástico. *Exemplo*: borracha (poli-isopreno).

elemento (1) Substância que não pode ser separada em componentes simples por técnicas químicas. (2) Substância formada por átomos de mesmo número atômico. *Exemplos*: hidrogênio; ouro; urânio.

elemento eletronegativo Elemento com alta eletronegatividade. *Exemplos*: O; F.

elemento eletropositivo Elemento que tem eletronegatividade baixa e tendência a dar elétrons para outro elemento quando forma compostos. *Exemplos*: Cs; Mg.

elemento químico Veja *elemento*.

elementos transmeitnéricos Os elementos que estão depois do meitnério, com Z > 109.

elementos transurânicos Os elementos que estão depois do urânio, com Z > 92.

eletrodeposição A deposição de um filme fino de metal sobre um objeto por eletrólise.

eletrodo Condutor metálico que entra em contato com um eletrólito em uma célula eletroquímica. Uma *meia-célula* é algumas vezes denominada eletrodo.

eletrodo de vidro Um bulbo de vidro de parede fina que contém uma solução de eletrólito e um contato metálico. Usado para a medida do pH.

eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) Eletrodo de hidrogênio que está no estado padrão (concentração de íons hidrogênio igual a 1 mol·L^{-1} [rigorosamente, atividade unitária] e pressão de hidrogênio igual a 1 bar) e tem $E° = 0$, por definição, em todas as temperaturas.

eletrodo seletivo a íons Um eletrodo sensível à concentração de um íon em particular.

eletrófilo Reagente que é atraído para uma região de alta densidade de elétrons. *Exemplos*: Br_2, NO_2^+.

eletrólise (1) Processo no qual uma mudança química é produzida pela passagem de corrente elétrica por um líquido.

eletrólito (1) Um meio que conduz eletricidade. (2) Substância que se dissolve para formar uma solução que conduz eletricidade. Um *eletrólito forte* é uma substância que está totalmente ionizada em solução. Um *eletrólito fraco* é uma substância molecular que está parcialmente ionizada em solução. Um *composto molecular* (*não é eletrólito*) não se ioniza em solução. *Exemplos*: NaCl é um eletrólito forte; CH_3COOH é um eletrólito fraco; $C_{12}H_{22}O_{11}$ é um composto molecular (não é eletrólito).

eletrólito forte Veja *eletrólito*.

eletrólito fraco Veja *eletrólito*.

eletrólito sólido Condutor de íons sólido.

elétron (e^-) Uma partícula subatômica com carga negativa que se encontra fora do núcleo de um átomo.

elétron p Um elétron em um orbital p.

eletronegatividade (χ, chi) Capacidade de um átomo de atrair elétrons quando participa de um composto.

elétrons de valência Os elétrons que pertencem à camada de valência.

elétrons do caroço Os elétrons que pertencem ao caroço do átomo.

elétrons emparelhados Dois elétrons com spins opostos (↑↓).

elétron-volt (eV) Unidade de energia. Variação da energia potencial de um elétron quando ele se move através de uma diferença de potencial de 1 V; 1 eV = $1{,}602\ 18 \times 10^{-19}$ J.

eletroquímica Ramo da química que trata do uso das reações químicas para produzir eletricidade, dos poderes relativos de oxidação e redução, e do uso da eletricidade para produzir uma mudança química.

elevação do ponto de ebulição O aumento do ponto de ebulição normal de um solvente provocado pela presença de um soluto (*uma propriedade coligativa*).

emissão de nêutrons Processo de decaimento nuclear em que ocorre a emissão de um nêutron. Durante o processo, o número de massa diminui uma unidade, mas o número de cargas permanece o mesmo.

emissão de pósitron Modo de decaimento radioativo em que um núcleo emite um pósitron.

emissão de próton Processo de decaimento nuclear em que um próton é emitido. Durante a emissão de próton, o número de massa e a carga do núcleo diminuem 1 unidade.

emissão espontânea de nêutrons O decaimento de núcleos ricos em nêutrons por emissão de nêutrons sem estímulo externo.

empírico Determinado pelo experimento.

emulsão Suspensão de pequenas gotas de um líquido dispersas em outro líquido.

emulsão sólida Dispersão coloidal de um líquido em um sólido. *Exemplo*: manteiga, uma emulsão de água em gordura.

enantiômeros Par de isômeros ópticos que são imagem no espelho um do outro mas não são superponíveis.

encadear Formar cadeias ou anéis de átomos. *Exemplos*: O_3, S_8.

energia (E) A capacidade de um sistema de produzir trabalho ou fornecer calor. A *energia cinética* é a energia do movimento e a *energia potencial* é a energia que depende da posição. A *energia total* é a soma das energias cinética e potencial.

energia cinética (E_K) A energia de uma partícula devido ao seu movimento. A energia cinética pode ser *translacional* (proveniente do movimento através do espaço), *rotacional* (proveniente da rotação em torno de um centro de massa) ou *vibracional* (proveniente do movimento de oscilação dos átomos de uma molécula). *Exemplo*: a energia cinética translacional de uma partícula de massa m e velocidade v é $\frac{1}{2}mv^2$.

energia cinética vibracional Veja *energia cinética*.

energia de ativação (E_a) (1) Energia mínima necessária para que a reação ocorra. (2) A altura da barreira de ativação. (3) Um parâmetro empírico que descreve a variação da constante de velocidade de uma reação com a temperatura.

energia de dissociação (D) A energia necessária para separar átomos ligados.

energia de ionização (I) Energia mínima necessária para remover um elétron do estado fundamental de um átomo, molécula ou íon em fase gás. A *primeira energia de ionização* é a energia de ionização da remoção do primeiro elétron de um átomo. A *segunda energia de dissociação* é a energia de ionização da remoção de um segundo elétron, e assim por diante.

energia de ligação nuclear (E_{lig}) Energia liberada quando Z prótons e $A - Z$ nêutrons se aproximam para formar um núcleo. Quanto maior for a energia por núcleon, menor será a energia do núcleo.

energia de rede Diferença entre a energia potencial dos íons em um cristal e a dos mesmos íons muito separados em um gás.

energia do ponto zero A energia mais baixa possível de um sistema. *Exemplo*: $E = h^2/8mL^2$ para uma partícula de massa m em uma caixa de comprimento L.

energia interna (U) Em termodinâmica, a energia total de um sistema.

energia livre de Gibbs ($G = H - TS$) A energia de um sistema que é capaz de executar trabalho em temperatura e pressão constantes. A direção da variação espontânea, em pressão e temperatura constantes, é a direção da energia livre de Gibbs decrescente.

energia livre de Gibbs de reação (ΔG) (1) A diferença entre as energias livres de Gibbs molares dos produtos e reagentes, ponderadas pelos coeficientes da equação química. (2) A variação de energia livre de Gibbs associada com uma reação química tomada exatamente como a equação é escrita, com os coeficientes estequiométricos interpretados como as quantidades de mols.

energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG_f°) A energia livre de Gibbs padrão de reação por mol da formação de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável.

energia livre de Gibbs padrão de fusão (ΔG_{fus}°) A variação da energia livre de Gibbs padrão por mol que acompanha a fusão (a passagem de uma substância do estado sólido para o estado líquido).

energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°) A energia livre de Gibbs de reação sob condições padrão.

energia livre de Gibbs padrão de vaporização (ΔG_{vap}°) A variação da energia livre de Gibbs padrão por mol que acompanha a vaporização (a passagem de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

energia potencial (E_p) A energia que depende da posição. *Exemplo*: o potencial de Coulomb de uma carga é inversamente proporcional à distância que a separa de outra carga.

energia potencial de Coulomb Energia potencial de uma carga elétrica na vizinhança de outra carga elétrica. A energia potencial é inversamente proporcional à separação das cargas.

energia química A energia disponível em uma reação química. Exemplo: a energia liberada na queima de combustíveis.

energia térmica Soma das energias potencial e cinética devido ao movimento térmico.

energia total Veja *energia*.

enriquecer Em química nuclear, aumentar a abundância de um determinado isótopo.

ensemble Coleção de réplicas hipotéticas de um sistema.

entalpia (H) Uma propriedade de estado; $H = U + PV$. A variação de entalpia é igual ao calor transferido em pressão constante.

entalpia de congelamento A variação de entalpia por mol que acompanha o congelamento. O inverso da *entalpia de fusão*.

entalpia de fusão (ΔH_{fus}) A variação de entalpia por mol que acompanha a fusão.

entalpia de hidratação (ΔH_{hid}) A variação de entalpia por mol que acompanha a hidratação de íons na fase gás.

entalpia de ligação ($\Delta H_B(X-Y)$) A variação de entalpia que acompanha a dissociação de uma ligação. *Exemplo*: $H_2(g) \rightarrow 2\,H(g)$, $\Delta H_B(H—H) = +436\ kJ \cdot mol^{-1}$.

entalpia de ligação média (ΔH_B) A média das entalpias das ligações A—B de muitas moléculas diferentes que contêm a ligação A—B. Veja também *entalpia de ligação*.

entalpia de mistura (ΔH_{mist}) A variação de entalpia que ocorre quando dois fluidos (líquidos ou gases) se misturam.

entalpia de reação (ΔH) A variação de entalpia da reação tomada exatamente como a equação é escrita, com os coeficientes estequiométricos interpretados como as quantidades de mols. *Exemplo*: $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$, $\Delta H = 890$ kJ.

entalpia de rede Variação de entalpia padrão da conversão de um sólido iônico em um gás de íons.

entalpia de solução (ΔH_{sol}) A variação de entalpia que ocorre quando uma substância se dissolve. A *entalpia de solução limite* é a entalpia de solução da formação de uma solução infinitamente diluída.

entalpia de solução limite Veja *entalpia de solução*.

entalpia de sublimação (ΔH_{sub}) A variação de entalpia por mol que acompanha a sublimação (a passagem direta do sólido a vapor).

entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) A variação de entalpia por mol que acompanha a vaporização (a conversão de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

entalpia específica (de um combustível) A entalpia de combustão por grama (sem o sinal negativo).

entalpia padrão de combustão (ΔH_c°) A variação de entalpia por mol de substância quando ela queima (reage com oxigênio) completamente em condições padrão.

entalpia padrão de formação (ΔH_f°) A entalpia padrão de reação por mol na síntese de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável, em 1 bar e na temperatura especificada.

entalpia padrão de reação (ΔH°) A entalpia de reação sob condições padrão.

entropia (S) (1) Medida da desordem de um sistema. (2) A variação de entropia é igual ao calor fornecido reversivelmente a um sistema, dividido pela temperatura em que a transferência de calor ocorre.

entropia de vaporização (ΔS_{vap}) A variação de entropia por mol que acompanha a vaporização (a conversão de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

entropia estatística A entropia calculada pela termodinâmica estatística, $S = k \ln W$.

entropia molar padrão ($S_m°$) A entropia por mol de uma substância pura em 1 bar.

entropia padrão de fusão ($\Delta S_{fus}°$) A variação de entropia por mol que acompanha a fusão (a passagem de uma substância do estado sólido para o estado líquido).

entropia padrão de reação ($\Delta S°$) A entropia de reação sob condições padrão.

entropia padrão de vaporização ($\Delta S_{vap}°$) A variação de entropia por mol que acompanha a vaporização (a passagem de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

entropia residual A entropia diferente de zero em $T = 0$ em certos sistemas, referente à desordem que persiste na orientação das moléculas.

envenenar Inativar um catalisador.

enzima Um catalisador biológico.

equação balanceada Veja *equação química*.

equação de Arrhenius A equação $\ln k = \ln A - E_a/RT$ da dependência, frequentemente observada, da constante de velocidade k com a temperatura. Um *gráfico de Arrhenius* é um gráfico de $\ln k$ contra $1/T$.

equação de Born-Mayer A fórmula para a energia mínima da função de onda de uma partícula.

equação de Bragg Equação que relaciona o ângulo de difração dos raios X ao espaçamento das camadas de átomos em um cristal ($\lambda = 2d \text{ sen } \theta$).

equação de Clausius-Clapeyron Equação que dá a dependência quantitativa entre a pressão de vapor de uma substância e a temperatura.

equação de estado Expressão matemática que relaciona a pressão, o volume, a temperatura e a quantidade de substância de uma amostra. *Exemplo*: a lei do gás ideal, $PV = nRT$.

equação de Henderson-Hasselbalch Equação aproximada para estimar o pH de uma solução que contém um ácido e uma base conjugados. Veja também a Seção 12.2.

equação de Nernst Equação que expressa a fem de uma célula eletroquímica em termos das concentrações dos reagentes que participam da reação da célula. $E_{célula} = E_{célula}° - (RT/nF) \ln Q$.

equação de Schrödinger Equação para o cálculo das funções de onda de uma partícula, especialmente um elétron em um átomo ou molécula. Veja também *função de onda*.

equação de segunda ordem Equação da forma $ax^2 + bx + c = 0$. Veja o Apêndice 1E.

equação de van der Waals Equação de estado aproximada de um gás real em que dois parâmetros representam os efeitos das forças intermoleculares.

equação de van 't Hoff (1) A equação da pressão osmótica em termos da molaridade, $\Pi = i[J]RT$. (2) Equação que mostra como a constante de equilíbrio varia com a temperatura.

equação do virial Equação de estado expressa em potências de $1/V_m$; especificamente, $PV = nRT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \ldots)$, em que B é o *segundo coeficiente do virial* e C é o *terceiro coeficiente do virial*.

equação iônica Veja *equação iônica completa*.

equação iônica completa Equação química balanceada, expressa em termos dos cátions e ânions que estão em solução. Exemplos: $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq)$.

equação iônica simplificada Equação que mostra a mudança líquida na reação química, obtida pelo cancelamento dos íons espectadores na equação iônica completa. *Exemplo*: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$.

equação nuclear Resumo das mudanças que ocorrem durante uma reação nuclear, escrito de maneira semelhante a uma reação química.

equação química Uma declaração, em termos de fórmulas químicas, que resume as informações qualitativas sobre as mudanças químicas que ocorrem em uma reação e a informação quantitativa de que átomos não são criados nem destruídos em uma reação química. Em uma *equação química balanceada* (comumente chamada de "equação química"), o mesmo número de átomos de cada elemento aparece em ambos os lados da equação.

equação simplificada Uma equação não balanceada que resume a informação qualitativa da reação. *Exemplo*: $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$.

equação termoquímica Expressão que inclui a equação química balanceada e a entalpia de reação correspondente.

equilíbrio de transferência de próton Equilíbrio que envolve a transferência de um íon hidrogênio entre um ácido e uma base.

equilíbrio dinâmico Condição em que um processo direto e seu inverso ocorrem simultaneamente em velocidades iguais. *Exemplos*: vaporização e condensação; reações em equilíbrio.

equilíbrio físico Estado em que duas ou mais fases de uma substância coexistem sem que haja tendência à mudança. *Exemplo*: gelo e água em 0°C e 1 atm.

equilíbrio heterogêneo Equilíbrio em que pelo menos um dos componentes está em uma fase diferente dos demais. *Exemplo*: $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

equilíbrio homogêneo Equilíbrio químico em que todas as substâncias que participam estão na mesma fase. *Exemplo*: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$.

equilíbrio mecânico Estado em que a pressão de um sistema é igual à da vizinhança.

equilíbrio químico O equilíbrio dinâmico entre reagentes e produtos em uma reação química.

equilíbrio térmico Estado em que um sistema está na mesma temperatura da vizinhança.

equimolar Que tem a mesma concentração molar ou o mesmo número de mols.

erro aleatório Erro que varia aleatoriamente a cada medida, às vezes dando um valor mais alto, às vezes um valor mais baixo.

erro sistemático Erro que persiste em uma série de medidas e não se perde na média. Veja também *acurácia*.

escala de Celsius Escala de temperatura na qual o ponto de fusão da água está em 0 grau e o ponto de ebulição, em 100 graus. A unidade desta escala é o grau Celsius, °C.

escala Fahrenheit Escala de temperatura na qual o ponto de fusão da água está em 32 graus e o ponto de ebulição normal em 212 graus. As unidades nesta escala são graus Fahrenheit, °F.

escala Kelvin Escala fundamental de temperatura na qual o ponto triplo da água está em 273,16 K e a temperatura mais baixa concebível é o zero. A unidade da escala Kelvin é o *kelvin*, K.

esfera de coordenação Os ligantes presos diretamente ao átomo central de um complexo.

espécie Um átomo, íon ou molécula.

espécies isoeletrônicas Espécies que têm o mesmo número de átomos e o mesmo número de elétrons de valência. *Exemplos*: F^- e Ne; SO_2 e O_3; CN^- e CO

espectro Conjunto de frequências ou comprimentos de onda da radiação eletromagnética emitida, absorvida ou espalhada pelas substâncias.

espectro de absorção Variação da absorção de uma amostra com o comprimento de onda, determinada pela medida da absorção de radiação eletromagnética pela amostra quando o comprimento de onda da radiação muda em uma determinada faixa

espectro de massas Gráfico do número relativo de partículas de massa especificada. O sinal de saída do detector de um espectrômetro de massas. Veja também *espectrometria de massas*

espectrofotômetro Instrumento que mede e registra eletronicamente a intensidade da radiação que passa por uma amostra quando varia o comprimento de onda da radiação, isto é, que registra o espectro de uma amostra.

espectrometria de massas Técnica de medida das massas e abundâncias de átomos de moléculas usando um feixe de íons que atravessa um campo magnético.

espectrômetro Instrumento que registra o espectro de uma amostra.

espectrômetro de massas Instrumento usado na *espectrometria de massas*.

espectroscopia A análise da radiação emitida, absorvida ou espalhada pelas substâncias.

espuma (1) Coleção de bolhas formadas por um líquido. (2) Um tipo de *coloide* formado por um gás de pequenas bolhas em um líquido ou sólido

estado da matéria A condição física de uma amostra. Os estados mais comuns de uma substância pura são sólido, líquido e gás (vapor).

estado de oxidação A condição da espécie que tem um determinado número de oxidação.

estado de transição Veja *complexo ativado*.

estado excitado Um estado diferente do estado de energia mais baixa.

estado físico A condição de ser um sólido, um líquido ou um gás em uma determinada temperatura

estado fundamental O estado de energia mais baixa.

estado padrão A forma pura de uma substância em 1 bar; para um soluto, na concentração 1 $mol{\cdot}L^{-1}$.

estável Veja *composto termodinamicamente estável*.

estequiometria da reação A relação quantitativa entre as quantidades de reagentes consumidos e as quantidades de produtos formados nas reações químicas expressas pela equação química balanceada da reação.

éster Produto (além da água) da reação entre um ácido carboxílico e um álcool e que tem a fórmula RCOOR' *Exemplo*: $CH_3COOC_2H_5$, acetato de etila.

estereoisômeros Isômeros nos quais os átomos têm os mesmos parceiros em arranjos diferentes no espaço.

esterificação A formação de um *éster*.

estrutura atômica O arranjo dos elétrons em torno do núcleo de um átomo.

estrutura cúbica com empacotamento compacto (ccp) Uma estrutura com empacotamento compacto cuja distribuição de camadas segue o padrão ABCABC.

estrutura cúbica com face centrada (fcc) Estrutura cristalina construída a partir de uma célula unitária cúbica, com um átomo no centro de cada face e um átomo em cada vértice

estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) Estrutura cristalina com uma célula unitária em que um átomo está no centro de um cubo formado por oito outros átomos.

estrutura cúbica primitiva Estrutura em que a célula unitária é formada por esferas (que representam átomos ou íons) localizadas nos vértices de um cubo.

estrutura de empacotamento compacto Estrutura cristalina em que o volume total ocupado pelos átomos é o menor possível, deixando o menor espaço vazio possível. *Exemplos*: O empacotamento hexagonal compacto e o empacotamento cúbico compacto de esferas idênticas.

estrutura de esfalerita Veja *estrutura zinco-blenda*

estrutura de Lewis Diagrama que mostra como os pares de elétrons se distribuem entre os átomos de uma molécula. *Exemplos*: H—Cl: e O=C=O

estrutura de linhas Representação da estrutura de uma molécula orgânica em que linhas representam ligações. Os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio a ele ligados não são normalmente explicitados.

estrutura do cloreto de césio Estrutura cristalina igual à do cloreto de césio sólido.

estrutura eletrônica Detalhes da distribuição dos elétrons que rodeiam os núcleos de átomos e moléculas

estrutura em canudos Representação da estrutura molecular que usa canudos para indicar os comprimentos e distâncias de ligação. As extremidades das varetas são coloridas para indicar as identidades dos elementos que formam a ligação.

estrutura em palitos Veja *estrutura em linhas*.

estrutura hexagonal de empacotamento compacto (hcp) Estrutura de empacotamento compacto com uma distribuição de camadas ABABAB..

estrutura primária A sequência de aminoácidos da cadeia de polipeptídeo de uma proteína.

estrutura quaternária A maneira pela qual unidades vizinhas de polipeptídeos se ajustam para formar uma molécula de proteína.

estrutura secundária O modo de enovelamento de uma cadeia de polipeptídeo *Exemplos*: hélice α, folha β.

estrutura terciária A forma como as seções hélice α e folha β de um polipeptídeo se torcem em consequência de interações entre grupos de peptídeos que estão em regiões diferentes da estrutura primária.

estrutura tipo sal-gema Estrutura cristalina idêntica à desta forma mineral do cloreto de sódio.

estrutura zinco-blenda Estrutura cristalina em que os cátions ocupam metade dos buracos tetraédricos em uma rede cúbica de ânions com empacotamento quase compacto. Também conhecida como *estrutura de esfalerita*.

estruturas de Kekulé As duas estruturas do benzeno, formadas por ligações simples e duplas que se alternam.

etapa determinante da velocidade A reação elementar que governa a velocidade da reação total. *Exemplo*: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$ na decomposição do ozônio.

éter Composto orgânico de fórmula R—O—R' *Exemplos*: $CH_3OC_2H_5$, etil-metil-éter; $C_2H_5OC_2H_5$, dietil-éter.

éter coroa Um éter cíclico com unidades $-CH_2CH_2O-$ alternadas.

evaporar Vaporizar completamente.

exigência estérica Limitação em uma reação elementar em que a colisão efetiva de duas moléculas depende de sua orientação relativa.

expansão isotérmica reversível Expansão em temperatura constante contra uma pressão externa igual à pressão do sistema.

expansão livre Expansão contra a oposição de pressão igual a zero.

experimento Teste feito em condições rigorosamente controladas.

experimento de Stern-Gerlach A demonstração da quantização do spin do elétron pela passagem de um feixe de átomos por um campo magnético.

explosão termonuclear A explosão que resulta da fusão nuclear descontrolada.

exponencial O exponencial de x é o antilogaritmo natural de x, isto é, e^x.

extração com solvente Processo de separação de uma mistura de substâncias que utiliza as solubilidades diferentes em vários solventes.

extração hidrometalúrgica Extração de metais pela redução de seus íons em solução em água. *Exemplo*: $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$.

extrapolar Estender o domínio de um gráfico para fora da região coberta pelos dados.

face do cristal Plano que limita um cristal.

fase Um estado físico específico da matéria. Uma substância pode existir nas fases sólido, líquido e gás e, em certos casos, em mais de uma fase (sólido e líquido). *Exemplos*: os sólidos estanho branco e estanho cinza são duas fases diferentes. Gelo, água líquida e vapor de água são três fases da água.

fase colestérica Fase líquido-cristalina na qual camadas paralelas de moléculas estão deslocadas umas em relação às outras de tal modo que as orientações das moléculas formam uma estrutura em espiral.

fase condensada Uma fase sólido ou líquido. Nunca uma fase gás.

fase esmética Fase cristal-líquido em que as moléculas estão paralelas umas às outras e formam camadas.

fase nemática Fase líquido-cristalina em que moléculas, com forma de bastão, se arranjam com os eixos paralelos uns aos outros, mas que estão deslocadas com respeito umas às outras nas demais dimensões.

fator de compressão (Z) A razão entre o volume molar real de um gás e o volume de um gás ideal nas mesmas condições.

fator de conversão Fator usado para converter a medida de uma unidade em outra unidade.

fator estérico (P) Fator empírico que leva em conta as exigências estéricas de uma reação.

fator i Fator que leva em conta a existência de íons em uma solução de eletrólitos, particularmente para a interpretação das propriedades coligativas. Ele indica o número de partículas que se formam a partir de uma fórmula unitária do soluto. *Exemplo*: $i = 2$ para NaCl(aq) muito diluído.

fator i de van 't Hoff Veja *fator i*.

fator pré-exponencial (A) Constante obtida do intercepto y de um gráfico de Arrhenius.

fem padrão Veja *potencial de célula padrão*.

fenol Composto orgânico em que um grupo hidroxila está diretamente ligado a um anel aromático (Ar–OH). *Exemplo*: C_6H_5OH, fenol.

ferromagnetismo Capacidade que algumas substâncias têm de ser magnetizadas permanentemente. *Exemplos*: ferro; magnetita, Fe_3O_4.

figura de difração A configuração dos pontos brilhantes contra um fundo escuro que resulta da difração.

filtração Separação de uma mistura heterogênea formada por um sólido e um líquido pela passagem por um filtro fino.

físico-química Estudo dos princípios da química.

fissão (nuclear) Quebra de um núcleo em dois núcleos menores de massas semelhantes. A fissão pode ser *espontânea* ou *induzida* (particularmente por impacto de nêutrons).

fissão autossustentável Fissão nuclear induzida que, uma vez iniciada, pode continuar mesmo se o fornecimento externo de nêutrons for descontinuado.

fissionável Capaz de sofrer a fissão nuclear induzida.

fixação do nitrogênio Conversão do nitrogênio elementar em compostos de nitrogênio, particularmente amônia.

floculação Agregação reversível de partículas coloidais em partículas maiores que podem ser filtradas.

fluido de ferro Líquido magnético formado por uma suspensão de um material magnético, como a magnetita, Fe_3O_4, finamente dividido, em um líquido oleoso e viscoso (como óleos minerais, por exemplo) que contém um detergente.

fluido supercrítico Substância que está acima da *temperatura crítica* e da *pressão crítica*.

fluorescência Emissão de luz de moléculas excitadas por radiação de frequência mais alta.

folha beta (β) Um tipo de estrutura secundária planar adotado por um polipeptídeo, na forma de folha dobrada.

força (F) Uma influência que muda o estado de movimento de um objeto. *Exemplos*: uma *força eletrostática*, de uma carga elétrica; uma *força mecânica*, de um impacto.

força de dispersão Veja *força de London*.

força de London Força de atração que resulta da interação entre dipolos elétricos instantâneos em moléculas vizinhas.

força eletromotriz (fem, E) Veja *potencial de célula*.

força intensa Força de curto alcance mas muito intensa que age entre os núcleons e os mantém juntos para formar os núcleos.

forças coesivas As forças que mantêm juntas as moléculas de uma substância de modo a formar um material compacto e que são responsáveis pela condensação.

forças de adesão Forças que ligam uma substância a uma superfície.

forças intermoleculares Forças de atração e repulsão que ocorrem entre moléculas. *Exemplos*: ligação hidrogênio; forças dipolo-dipolo; forças de London. Veja também *interações de van der Waals*.

forma normal A forma de uma substância nas condições diárias típicas (por exemplo, perto de 1 atm, 25°C.)

formação de cadeia lateral Etapa de propagação de uma reação em cadeia em que mais de um propagador de cadeia se forma.

fórmula de Boltzmann (para a entropia) A fórmula $S = k \ln W$, em que k é a constante de Boltzmann e W é o número de arranjos dos átomos que correspondem à mesma energia.

fórmula de Lewis (de um composto iônico) Representação da estrutura de um composto iônico que mostra a fórmula unitária dos íons em termos de seus diagramas de Lewis.

fórmula empírica Fórmula química que mostra os números relativos de átomos de cada elemento de um composto e usa os menores subscritos inteiros positivos. *Exemplos*: P_2O_5; CH, para o benzeno.

fórmula estrutural Fórmula química que mostra como os átomos de um composto ligam-se uns aos outros. Veja também *fórmula estrutural condensada*.

fórmula estrutural condensada Versão compacta da fórmula estrutural, que mostra como os átomos se agrupam. *Exemplo*: $CH_3CH(CH_3)CH_3$ para o metil-propano.

fórmula molecular Combinação de símbolos químicos e subscritos que mostram o número de átomos de cada elemento presente na molécula. *Exemplos*: H_2O; SF_6; C_6H_5COOH

fórmula peso Valor numérico da *massa molar* de um composto iônico.

fórmula química Coleção de símbolos e subscritos que mostram a composição de uma substância. Veja também *fórmula estrutural condensada*; *fórmula empírica*; *fórmula molecular*; *fórmula estrutural*.

fórmula unitária Grupo de íons cuja fórmula é igual à fórmula da menor unidade de um composto iônico. *Exemplo*: NaCl, um íon Na^+ e um íon Cl^-.

fosforescência *Luminescência* de longa duração.

fósforo Material fosforescente que emite luz após excitação a níveis de energia mais altos.

fóton Um pacote de radiação eletromagnética com propriedades de partícula. A energia de um fóton de frequência ν é $E = h\nu$.

fração molar (x) A quantidade de partículas (moléculas, átomos ou íons) de uma substância em uma mistura, expressa como uma fração da quantidade total de partículas da mistura.

frações Amostras de destilados obtidas em faixas diferentes de temperaturas de ebulição.

frequência (de radiação) (ν, nu) Número de ciclos (repetição da onda) por segundo (unidade: *hertz*, Hz).

função de distribuição radial Função que dá a probabilidade de que um elétron em um átomo seja encontrado em um determinado raio, independentemente da direção.

função de estado Propriedade de uma substância que não depende de sua forma de preparação da amostra. *Exemplos*: pressão, entalpia, entropia, cor.

função de onda (ψ) Uma solução da equação de Schrödinger. A amplitude da probabilidade.

função de onda angular ($Y(\theta,\phi)$) A parte angular da função de onda, em particular o componente angular das funções de onda do átomo de hidrogênio. A probabilidade da amplitude de um elétron em função da orientação em torno do núcleo.

função de onda radial ($R(r)$) A parte radial da função de onda, particularmente o componente radial das funções de onda do átomo de hidrogênio. A amplitude da probabilidade de um elétron em função da distância do núcleo.

função de trabalho (Φ) A energia necessária para remover um elétron de um metal.

funcionalização Introdução de grupos funcionais em uma molécula de alcano.

fusão (1) Liquefação. (2) Junção de núcleos para formar o núcleo de um elemento mais pesado.

fusão nuclear Veja *fusão*.

galvanização química Deposição de uma superfície de metal em um objeto através de uma reação de redução química.

galvanizar Cobrir um metal com uma camada inteiriça de zinco.

gás Forma fluida da matéria que enche o recipiente que ocupa e pode ser facilmente comprimida a um volume muito menor. (Um gás difere de um vapor no sentido de que um gás é uma substância em temperatura acima de sua temperatura crítica e o vapor é uma forma gasosa da matéria em uma temperatura inferior à temperatura crítica.)

gás de estufa Um gás que contribui para o efeito estufa.

gás de síntese Mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzida pela reação catalisada entre um hidrocarboneto e água.

gás ideal Gás que satisfaz a lei do gás ideal e é descrito pelo modelo cinético.

gás nobre Um membro do Grupo 18/VIII da Tabela Periódica (a família do hélio).

gás real Um gás verdadeiro; um gás que tem comportamento diferente de um gás ideal.

gel Um coloide sólido, macio.

gordura Um éster de glicerol e ácidos carboxílicos com cadeias longas de hidrocarbonetos. As gorduras agem como reservatórios de energia de longo termo em sistemas vivos.

gray (Gy) A unidade SI de *dose absorvida*. 1 Gy corresponde a um depósito de energia igual a 1 $J\cdot kg^{-1}$. Veja também *rad*.

grupo Uma coluna vertical da Tabela Periódica.

grupo amino Grupo funcional $-NH_2$, característico das aminas.

grupo arila Um grupo aromático. *Exemplo*: $-C_6H_5$, fenila.

grupo carbonila Um grupo $A{>}CO$ de um composto orgânico ou inorgânico.

grupo carboxila O grupo funcional $-COOH$. Veja *ácido carboxílico*.

grupo funcional Grupo de átomos que dá a uma molécula orgânica um conjunto de propriedades químicas características. *Exemplos*: $-OH$; $-Br$; $-COOH$

grupo hidroxila Um grupo $-OH$ em um composto orgânico.

grupo principal Qualquer um dos grupos que formam os blocos s e p da Tabela Periódica (Grupos 1, 2 e 13/III até 18/VIII).

halogenação A incorporação de um halogênio a um composto (particularmente a compostos orgânicos).

halogênios Os elementos do Grupo 17/VII.

halogenoalcano Um alcano com um substituinte halogênio. *Exemplo*: CH_3Cl, cloro-metano.

hamiltoniano O operador H da equação de Schrödinger: $H\psi = E\psi$.

hélice alfa (α) Tipo de estrutura secundária, na forma de uma hélice direta, adotado por uma cadeia de polipeptídeo.

hertz (Hz) Unidade SI de frequência: 1 Hz é um ciclo completo por segundo; 1 Hz = 1 s^{-1}.

hibridação A formação de *orbitais híbridos*.

híbrido de ressonância A estrutura resultante da ressonância.

hidratação (1) (de íons) Ligação de moléculas de água a um íon central. (2) (de compostos orgânicos) Adição de água a uma ligação múltipla (H a um átomo de carbono e OH ao outro). *Exemplo*: $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$.

hidratado Ligado a moléculas de H_2O. Veja *hidratação*.

hidrato Componente sólido que contém moléculas de H_2O. *Exemplo*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

hidreto Composto binário de um metal ou metaloide com o hidrogênio. O termo é frequentemente estendido de modo a incluir todos os compostos binários de hidrogênio. Um *hidreto salino* ou *semelhante a um sal* é um composto de hidrogênio com um metal fortemente eletropositivo. Um *hidreto molecular* é um composto de hidrogênio com um ametal. Um *hidreto metálico* é um composto de certos metais do bloco d com hidrogênio.

hidreto metálico Veja *hidreto*.

hidreto molecular Veja *hidreto*.

hidreto salino Veja *hidreto*.

hidrocarboneto Composto binário de carbono e hidrogênio. *Exemplos:* CH_4; C_6H_6.

hidrocarboneto alifático Um hidrocarboneto que não tem anéis aromáticos na estrutura.

hidrocarboneto aromático Veja *composto aromático* (um termo mais geral).

hidrocarboneto insaturado Hidrocarboneto com pelo menos uma ligação múltipla carbono-carbono. *Exemplos:* $CH_2{=}CH_2$; C_6H_6.

hidrocarboneto saturado Um hidrocarboneto que não tem ligações múltiplas carbono-carbono. *Exemplo:* CH_3CH_3.

hidrofílico Que atrai a água. *Exemplo:* os grupos hidroxila são hidrofílicos.

hidrofóbico Que repele a água. *Exemplo:* as cadeias de hidrocarbonetos são hidrofóbicas.

hidrogenação Adição de hidrogênio a ligações múltiplas. *Exemplo:* $CH_3CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_3$.

hidro-halogenação Adição de um halogeneto de hidrogênio a um alqueno para formar um halogenoalcano. *Exemplo:* $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CHClCH_3$.

hidrolisar Sofrer hidrólise. Veja também *reação de hidrólise*.

hipótese Sugestão apresentada para explicar uma série de observações. *Exemplo:* a teoria atômica de Dalton.

hipótese atômica Proposta feita por John Dalton de que a matéria é composta por átomos.

homeostase A manutenção constante das condições internas.

ímã molecular Grupo de vários átomos de metais do bloco d ligados a não metais como carbono, hidrogênio e oxigênio que podem responder a um campo magnético.

incandescência Luz emitida por um corpo aquecido.

inclinação (de um gráfico) O gradiente de um gráfico. Veja também o Apêndice 1E.

indicador Substância que muda de cor quando passa da forma ácida para a forma básica (um *indicador ácido-base*) ou da forma oxidada para a forma reduzida (um *indicador redox*).

indicador ácido-base Veja *indicador*.

indicador redox Veja *indicador*.

inerte (1) Que não reage. (2) Que é termodinamicamente instável mas permanece inalterado por longos períodos (*não lábil*).

inflamabilidade Capacidade de uma substância de queimar no ar.

iniciação Formação de intermediários reativos a partir de um reagente no início de uma reação em cadeia que servem como propagadores de cadeia. *Exemplo:* $Br_2 \longrightarrow Br\cdot + Br\cdot$

integral (1) A soma de quantidades infinitesimais. (2) O inverso da derivada, no sentido de que a integral da primeira derivada de uma função é a função original. Veja *integral definida, integral indefinida*.

integral definida Uma *integral* com limites definidos. Veja também o Apêndice 1F.

integral indefinida Uma integral em que os limites não foram estabelecidos. Veja também o Apêndice 1F.

intensidade Brilho da radiação eletromagnética. A intensidade de uma onda de radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado de sua *amplitude*.

interação dipolo-dipolo A interação entre dois dipolos elétricos. Cargas parciais de mesmo nome se repelem e cargas parciais de nomes opostos se atraem.

interação dipolo-dipolo induzido A interação entre um dipolo elétrico e o dipolo instantâneo que ele induz em uma molécula apolar.

interação íon-dipolo Atração entre um íon e a carga parcial de nome oposto do dipolo elétrico de uma molécula polar.

interações de van der Waals Interações intermoleculares que dependem do inverso da sexta potência da separação. Veja *forças intermoleculares*.

intercepto (de um gráfico) Ponto em que a linha corta o eixo especificado (geralmente o vertical). Veja também o Apêndice 1E.

interferência Interação entre ondas que leva a uma maior amplitude (*interferência construtiva*) ou a uma menor amplitude (*interferência destrutiva*).

interferência construtiva Interferência que resulta no aumento da amplitude de uma onda. Compare com *interferência destrutiva*.

interferência destrutiva Interferência que resulta na amplitude reduzida de uma onda. Compare com *interferência construtiva*.

inter-halogênio Composto binário formado por dois halogênios. *Exemplo:* IF

intermediário de reação Espécie que é produzida e consumida durante uma reação mas não aparece na equação química total.

intermolecular Entre moléculas.

interpolar Achar um valor entre dois valores medidos.

interpretação de Born A interpretação do quadrado da função de onda, ψ, de uma partícula como a densidade de probabilidade de encontrar a partícula em uma região definida do espaço.

interstício Buraco ou falha em uma rede cristalina.

intervalo entre as bandas Faixa de energias em que não existem orbitais em um sólido. A menos que se afirme outra coisa, o intervalo entre as bandas refere-se ao intervalo de energias entre a banda de valência e a banda de condução.

intramolecular No interior da molécula.

íon Um átomo ou grupo de átomos com carga elétrica. *Exemplos:* Al^{3+}, SO_4^{2-}. Veja também *ânion*; *cátion*.

íon ácido Íon que age como ácido de Brønsted. *Exemplos:* NH_4^+; $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

íon básico Íon que age como base de Brønsted. *Exemplo:* $CH_3CO_2^-$

íon diatômico Íon formado por dois átomos com carga líquida.

íon duplo Uma forma dos aminoácidos em que o grupo amino está protonado e o grupo carboxila, desprotonado. *Exemplo:* $^+H_3NCH_2CO_2^-$

íon espectador Íon que está presente mas não se altera durante a reação. *Exemplos:* Na^+ e NO_3^- em $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + AgCl(s)$.

íon halogeneto Um ânion formado a partir de um átomo de halogênio. *Exemplos:* F^-; I^-

íon hidrônio O íon H_3O^+.

íon monoatômico Íon formado por um único átomo. *Exemplos:* Na^+; Cl^-

íon poliatômico Íon em que mais de dois átomos estão em ligação covalente. *Exemplos:* NH_4^+; NO_3^-, SiF_6^{2-}

íon positivo Íon formado pela perda de um ou mais elétrons de um átomo ou molécula. Um *cátion*.

íon quaternário de amônio Um íon da forma NR_4^+, em que R é hidrogênio ou um grupo alquila (os quatro grupos podem ser diferentes).

ionização (1) (de átomos e moléculas) Conversão em íons por transferência de elétrons. *Exemplo:* $K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-(g)$ (2) (de ácidos e bases) Veja *protonação* e *desprotonação*.

isolante (elétrico) Substância que não conduz eletricidade. *Exemplos:* elementos não metálicos; sólidos moleculares.

isomerização Reação em que um composto se converte em um de seus isômeros. *Exemplo:* *cis*-buteno → *trans*-buteno.

isomerização cis-trans Conversão de um isômero cis em um isômero trans e vice-versa. *Exemplo:* *cis*-buteno ⇌ *trans*-buteno.

isômero Um de dois ou mais compostos que contêm o mesmo número dos mesmos átomos em arranjos diferentes. No caso dos *isômeros estruturais*, os átomos têm vizinhos diferentes ou estão em ordem diferente. No caso dos *estereoisômeros*, os átomos têm os mesmos vizinhos mas estão em arranjos diferentes no espaço. Os *isômeros ópticos* têm a relação entre um objeto e sua imagem no espelho. Eles são tipos especiais de estereoisômeros. *Exemplos:* CH_3OCH_3 e CH_3CH_2OH (isômeros estruturais); *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno (estereoisômeros).

isômeros de coordenação Isômeros que diferem pela troca de um ou mais ligantes entre um complexo catiônico e um complexo aniônico.

isômeros de hidratação Isômeros que diferem pelas posições de uma molécula de H_2O e um ligante na esfera de coordenação.

isômeros de ionização Isômeros que diferem pela troca de um ligante com um ânion ou molécula neutra fora da esfera de coordenação.

isômeros de ligação Isômeros que diferem na identidade do átomo do ligante que se liga a um íon de metal.

isômeros estruturais Isômeros em que os átomos têm vizinhos diferentes.

isômeros geométricos Estereoisômeros que diferem no arranjo espacial dos átomos. Os isômeros geométricos têm isomeria *cis-trans*.

isômeros ópticos Isômeros relacionados como um objeto e sua imagem no espelho. A isomeria óptica é a existência de isômeros ópticos. A *isomeria óptica* é um tipo de *estereoisomeria*.

isoterma Uma linha de temperatura que representa a variação de uma propriedade em temperatura constante em um gráfico.

isótopo Um de dois ou mais átomos que têm o mesmo número atômico, porém massas atômicas diferentes. *Exemplo:* ^1H, ^2H e ^3H são isótopos do hidrogênio.

isotopômeros Moléculas que diferem em sua composição isotópica. *Exemplos:* $^{12}CH_4$ e $^{13}CH_4$.

isotrópico Que não depende da orientação.

joule (J) Unidade SI de energia ($1\ J = 1\ kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}$).

junção p-n Interface entre um semicondutor do tipo p e um semicondutor do tipo n.

kelvin (K) Unidade SI de temperatura. Veja também o Apêndice 1B.

lábil Refere-se a espécies que existem por tempos muito curtos.

lantanídeo Nome antigo (e ainda muito usado) de *lantanoide*.

lantanoide Um membro da primeira camada do bloco f (de [illegible] a itérbio).

LCAO e LCAO-MO Veja *combinação linear de orbitais atômicos*.

lei Resumo de uma longa série de observações.

lei da ação da massa Em um equilíbrio da forma $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$, a razão $a_C^{\,c}a_D^{\,d}/a_A^{\,a}a_B^{\,b}$ medida no equilíbrio é igual a uma constante K, que tem um valor determinado para uma dada equação química e uma dada temperatura.

lei da composição constante Um composto tem sempre a mesma composição, independentemente de sua origem.

lei da conservação da massa A matéria (especificamente os átomos) não é criada nem destruída em uma reação química.

lei da conservação de energia A energia não pode ser criada nem destruída.

lei de efusão de Graham A velocidade de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar.

lei das pressões parciais Veja *lei das pressões parciais de Dalton*.

Lei de Beer A absorbância da radiação eletromagnética por uma amostra é proporcional à concentração molar da espécie que absorve e ao passo óptico da radiação no interior da amostra.

lei de Boyle O volume de uma determinada amostra de gás, em temperatura constante, é inversamente proporcional à pressão: $P \propto 1/V$

lei de Charles O volume de uma determinada amostra de gás em pressão constante é diretamente proporcional a sua temperatura absoluta: $V \propto T$

lei de Coulomb A energia potencial de um par de cargas elétricas é inversamente proporcional à distância entre elas e proporcional ao produto das cargas.

lei de Dalton das pressões parciais A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

lei de Faraday da eletrólise A quantidade de produto formada por uma corrente elétrica é quimicamente equivalente à quantidade de elétrons fornecida.

lei de Henry A solubilidade de um gás em um líquido é proporcional a sua pressão parcial acima do líquido: solubilidade = k_H × *pressão parcial*.

lei de Hess A entalpia de uma reação é a soma das entalpias de qualquer sequência de reações (na mesma temperatura e pressão) em que a reação total pode ser dividida.

lei de Kirchhoff Relação entre as entalpias padrão de reação em duas temperaturas, em termos da diferença de temperatura e da diferença de capacidade calorífica (em pressão constante) dos produtos e reagentes.

lei de Raoult A pressão de vapor de uma solução de um soluto não volátil em um líquido é diretamente proporcional à fração molar do solvente na solução: $P = x_{solvente}P_{puro}$ em que P_{puro} é a pressão de vapor do solvente puro.

lei de Stefan-Boltzmann A intensidade total de radiação emitida por um corpo negro aquecido é proporcional à quarta potência da temperatura absoluta.

lei de velocidade Equação que expressa a velocidade de reação instantânea em termos das concentrações, em cada instante, das substâncias que participam da reação. *Exemplo*: velocidade = $k[NO_2]^2$

lei de velocidade de pseudoprimeira ordem Uma lei de velocidade que é, na prática, de primeira ordem porque todas as espécies menos uma estão em concentrações virtualmente constantes.

lei de velocidade integrada Expressão para a concentração de um reagente ou produto em termos do tempo, obtida a partir da lei de velocidade da reação *Exemplo*: $[A] = [A]_0e^{-kt}$.

lei de Wien O comprimento de onda que corresponde ao máximo da radiação emitida por um *corpo negro* aquecido é inversamente proporcional à temperatura absoluta

lei do decaimento radioativo A velocidade de decaimento é proporcional ao número de nuclídeos radioativos da amostra

lei do gás ideal ($PV = nRT$) Todos os gases obedecem à lei cada vez mais de perto à medida que a pressão se reduz a valores muito baixos.

lei dos gases combinada Uma combinação da lei de Boyle e da lei de Charles que permite a predição da pressão, do volume ou da temperatura de um gas ideal após uma mudança de estado. $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$.

lei limite Uma lei que só é obedecida acuradamente no limite de uma propriedade, como acontece quando a propriedade (a pressão de um gas, por exemplo) torna-se muito pequena.

liga Mistura de dois ou mais metais formada por fusão, mistura e resfriamento. Uma *liga por substituição* é uma liga em que os átomos de um metal substituem os átomos do outro metal. Uma *liga intersticial* é uma liga em que os átomos de um metal alojam-se nos buracos da estrutura cristalina de outro metal. Uma *liga homogênea* é uma liga em que os átomos dos elementos estão distribuídos de forma uniforme. Uma *liga heterogênea* é uma liga em que ocorrem fases (micro)cristalinas de composição diferente.

liga de ferro Liga de um metal com ferro e, frequentemente, carbono. *Exemplo*: ferro-vanádio

liga ferrosa Liga baseada em ferro e incluindo, com frequência, vários outros metais do bloco d. *Exemplos*: as variedades de aço.

ligação Uma interação estável entre átomos. Veja também *ligação covalente*; *ligação dupla*; *ligação iônica*; *ligação tripla*

ligação axial Uma ligação perpendicular ao plano molecular em uma molécula bipiramidal.

ligação covalente Par de elétrons partilhado por dois átomos.

ligação covalente coordenada Ligação formada entre uma base de Lewis e um ácido de Lewis pelo partilhamento de um par de elétrons originalmente pertencente à base de Lewis. Veja *coordenação*.

ligação covalente polar Ligação covalente entre átomos que têm cargas elétricas parciais. *Exemplos*: H–Cl; O–H

ligação de três centros Ligação química em que um átomo de hidrogênio fica entre dois outros átomos (em geral átomos de boro) e um par de elétrons liga os três átomos.

ligação dissulfeto Uma ligação –S–S– que contribui para as estruturas secundária e terciária de proteínas

ligação dupla (1) Dois pares de elétrons partilhados por átomos vizinhos. (2) Uma ligação σ e uma ligação π entre os mesmos átomos vizinhos.

ligação equatorial Uma ligação perpendicular ao eixo de uma molécula (em particular, bipirâmides trigonais e octaédricas).

ligação hidrogênio Ligação formada por um átomo de hidrogênio que se posiciona entre dois átomos fortemente eletronegativos (O, N ou F) Os átomos eletronegativos podem estar em moléculas diferentes ou em posições diferentes da mesma molécula.

ligação iônica Atração entre as cargas opostas de cátions e ânions

ligação metálica A forma de ligação característica dos metais em que os cátions são mantidos juntos por um mar de elétrons.

ligação múltipla Ligação dupla ou tripla entre dois átomos.

ligação não polar (1) Ligação covalente entre dois átomos que têm carga parcial zero. (2) Ligação covalente entre dois átomos que têm a mesma ou quase a mesma eletronegatividade.

ligação peptídica O grupo –CONH–.

ligação pi (π) Uma ligação formada pelo recobrimento lateral de dois orbitais p.

ligação química Veja *ligação*.

ligação sigma (σ) Dois elétrons em uma nuvem de simetria cilíndrica entre dois átomos.

ligação simples Um par de elétrons compartilhado por dois átomos

ligação tripla (1) Três pares de elétrons partilhados por dois átomos vizinhos. (2) Uma ligação σ e duas ligações π entre átomos vizinhos.

ligações duplas conjugadas Uma sequência de ligações simples e duplas alternadas, como em –C=C–C=C–.

ligante Um grupo que se liga ao íon central de metal em um complexo. Um *ligante polidentado* ocupa mais de um sítio de ligação. Veja também *ligante ambidentado*

ligante ambidentado Ligante que pode se coordenar a um átomo de metal usando átomos de elementos diferentes. Exemplo: SCN^-, que pode se coordenar através de S ou N.

ligante de campo forte Ligante que produz uma grande *separação de campo ligante* e fica acima de H_2O na *série espectroquímica*.

ligante de campo fraco Um ligante que produz uma pequena *separação de campo ligante* e que está abaixo de NH_3 na *série espectroquímica*.

ligante polidentado Ligante que pode se adicionar por vários sítios diferentes.

limite de fase (1) Linha que separa duas áreas em um diagrama de fases. Os pontos de um limite de fase correspondem às condições em que as duas fases separadas estão em equilíbrio dinâmico. (2) Superfície entre duas fases.

linguagem simbólica A expressão dos fenômenos químicos em termos de símbolos químicos e equações matemáticas.

linha de ligação (em um diagrama de fase de temperatura-composição) Linha que liga a posição que indica o ponto de ebulição de uma mistura de uma determinada composição à correspondente composição do vapor naquela temperatura.

linha espectral Radiação de um único comprimento de onda emitida ou absorvida por um átomo ou molécula.

lipídeo Composto orgânico natural que se dissolve em hidrocarbonetos mas não em água. *Exemplos*: gorduras, es-

teroides, terpenos, as moléculas que formam as membranas celulares.

líquido Forma fluida da matéria que tem uma superfície bem definida e toma a forma da parte do recipiente que ocupa.

líquido iônico Um composto iônico que é líquido nas temperaturas comuns porque um dos íons é orgânico e relativamente grande. Os líquidos iônicos são usados como solventes não voláteis e não tóxicos.

logaritmo Se um número x é escrito na forma B^y, então y é o logaritmo de x na base B. No caso dos logaritmos comuns (representados por log x), $B = 10$. No caso dos logaritmos naturais (representados por ln x), $B = e$. Veja também o Apêndice 1D.

luminescência Emissão de luz em um processo, que não a incandescência, que resulta da formação de um estado excitado.

luz Veja *radiação visível*

luz polarizada A luz plano-polarizada é a luz em que o movimento ondulatório só ocorre em um plano.

luz visível Veja *radiação visível*

maleabilidade Capacidade de ser deformado ao ser atingido por um golpe de martelo (um metal, por exemplo).

manômetro Instrumento usado para medir a pressão de um gás confinado em um recipiente.

mantissa (de um logaritmo) Os números que estão à direita da vírgula decimal.

mar de instabilidade Região de um gráfico de número de massa contra o número atômico que corresponde a núcleos instáveis que decaem espontaneamente com emissão de radiação. Veja também *banda de estabilidade*.

marcação Substituição de um átomo de um composto com um radioisótopo do mesmo elemento de modo a permitir a detecção de quantidades muito pequenas do composto.

marcador isotópico Veja *traçador*

massa (m) A quantidade de matéria de uma amostra.

massa crítica Massa mínima de material fissionável, acima da qual o número de núcleos que escapam de uma amostra de combustível nuclear é tão pequeno que a reação em cadeia da fissão se sustenta. Uma massa superior é *supercrítica* e uma massa inferior é *subcrítica*.

massa molar (1) Massa por mol de átomos de um elemento. (2) Massa por mol de moléculas de um composto molecular. (3) Massa por mol de fórmulas unitárias de um composto iônico.

matéria Qualquer coisa que tenha massa e ocupe lugar no espaço.

matéria dura Matéria sólida que pode aguentar pressão sem deformar.

matéria macia Matéria que se deforma facilmente quando sujeita a uma pressão aplicada.

material antiferromagnético Substância em que os spins dos elétrons de átomos vizinhos estão em um arranjo antiparalelo em uma grande extensão. Exemplo: manganês.

material biomimético Um material modelado segundo um material de ocorrência natural.

material compósito Material sintético composto por um polímero e uma ou mais substâncias que foram conjuntamente solidificadas.

material ferrimagnético Um material em que os spins dos elétrons vizinhos são diferentes e estão juntos em um arranjo antiferromagnético.

material ferromagnético Veja *ferromagnetismo*

mecânica clássica As leis do movimento propostas por Isaac Newton nas quais as partículas viajam em trajetórias definidas em resposta a forças aplicadas.

mecânica quântica Descrição da matéria que leva em consideração a dualidade onda-partícula da matéria e o fato de que a energia de um objeto só pode ser alterada em saltos discretos.

mecanismo Veja *mecanismo de reação*.

mecanismo chave-e-fechadura Modelo de ação enzimática em que a enzima age como uma fechadura e o substrato como a chave correspondente.

mecanismo de ajuste induzido Modelo da ação de uma enzima no qual a molécula de enzima ajusta sua forma para acomodar a molécula de substrato. Uma modificação do *mecanismo de chave-e-fechadura* da ação enzimática.

mecanismo de Michaelis-Menten Modelo de catálise enzimática em que a enzima e seu substrato entram rapidamente em *pré-equilíbrio* com o complexo substrato-enzima.

mecanismo de reação Uma série de reações elementares propostas para uma reação total que explicam a lei cinética experimental.

medida acurada Medida que tem erro sistemático pequeno e dá um valor próximo ao valor aceito da propriedade.

medidas de precisão (1) Medidas com um grande número de algarismos significativos. (2) Uma série de medidas com pequeno erro aleatório e, portanto, em concordância muito próxima.

medidor de pH Aparelho eletrônico usado para medir o pH de uma solução.

meia-célula Compartimento de uma célula eletroquímica que contém o eletrodo e um eletrólito.

meia-reação Reação hipotética de oxidação ou redução que mostra a perda ou o ganho de elétrons. *Exemplos:* $Na(s) \rightarrow Na^{+}(aq) + e^{-}$; $Cl_2(g) + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Cl^{-}(aq)$.

meia-vida ($t_{1/2}$) (1) Em cinética química, o tempo necessário para que a concentração de uma substância caia à metade de seu valor inicial. (2) Em radioatividade, o tempo necessário para o decaimento dos núcleos radioativos de uma amostra à metade do valor inicial.

membrana semipermeável Membrana que só permite a passagem de certos tipos de moléculas ou íons.

menisco A superfície curva que um líquido forma em um tubo fino.

mesofase Estado da matéria que mostra algumas das propriedades de líquido e de sólido (um cristal líquido).

metais de cunhagem Os elementos cobre, prata e ouro.

metal (1) Substância que conduz eletricidade, tem brilho metálico, é maleável e dúctil, forma cátions e forma óxidos básicos. (2) Os metais são formados por cátions mantidos juntos por um mar de elétrons. *Exemplos:* ferro; cobre; urânio.

metal alcalino Um membro do Grupo 1 da Tabela Periódica (a família do lítio).

metal alcalino-terroso Cálcio, estrôncio e bário. Mais informalmente, um membro do Grupo 2 da Tabela Periódica (família do berílio).

metal de transição Um elemento que pertence aos Grupos entre 3 e 11. *Exemplos:* vanádio; ferro; ouro.

metal de transição interna Um membro do bloco f da Tabela Periódica (os *lantanoides* e *actinoides*).

metaloceno Um composto em que um átomo de metal está entre dois ligantes cíclicos e lembra um sanduíche. *Exemplo*: ferroceno (diciclo-pentadienil-ferro(0)), $[Fe(C_5H_5)_2]$

metaloide Um elemento que tem a aparência física e as propriedades de um metal mas comporta-se quimicamente como um não metal. *Exemplos*: arsênio, polônio.

método *ab initio* Cálculo da estrutura molecular pela solução numérica da *equação de Schrödinger*. Compare com *método semiempírico*.

método científico Conjunto de experimentos utilizados para desenvolver a compreensão científica da natureza.

método semiempírico Cálculo da estrutura molecular com base em informações experimentais que simplificam o procedimento. Compare com *método ab initio*.

metro (m) Unidade SI de comprimento. Veja também o Apêndice 1B.

micela Um agrupamento compacto, frequentemente quase esférico, de moléculas de detergente (surfactante) orientadas.

microestado Um arranjo permitido das moléculas de uma amostra (no contexto da termodinâmica estatística e da definição estatística de entropia).

micro-ondas A radiação eletromagnética com comprimentos de onda próximos de 1 cm.

milímetro de mercúrio (mmHg) A pressão exercida por uma coluna de mercúrio de 1 mm de altura (em 15°C e em um campo gravitacional padrão).

minerais Substâncias que são mineradas. Mais geralmente, substâncias inorgânicas.

minério Fonte mineral natural de um metal. *Exemplo*: Fe_2O_3, hematita, um minério de ferro.

mistura Tipo de matéria que é formada por mais de uma substância e que pode ser separada em seus componentes pelo uso das propriedades físicas diferentes das substâncias.

mistura heterogênea Mistura em que os componentes, embora misturados, estão em regiões diferentes que podem ser distinguidas com um microscópio óptico. *Exemplo*: uma mistura de areia e açúcar.

mistura homogênea Mistura em que os componentes estão uniformemente distribuídos, mesmo na escala molecular. *Exemplos*: o ar; soluções.

mistura racêmica Mistura que contém quantidades iguais dos dois enantiômeros.

modelo Descrição simplificada da natureza.

modelo cinético Modelo das propriedades de um gás ideal em que moléculas pontuais estão em movimento aleatório em linha reta até que ocorrem colisões entre elas.

modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (modelo VSEPR) Modelo para a predição das formas das moléculas, usando o fato de que os pares de elétrons se repelem uns aos outros.

modelo de bolas Modelo das moléculas em que os átomos são representados por esferas que indicam o espaço ocupado por cada átomo.

modelo de bolas e palitos Representação da molécula em que os átomos são indicados por bolas e as ligações, por palitos.

modelo iônico A descrição da ligação em termos de íons.

modelo nuclear Modelo do átomo em que os elétrons envolvem um pequeno núcleo central.

moderador Substância que reduz a velocidade dos nêutrons. *Exemplos*: grafita, água pesada.

mol Unidade SI de quantidade química. Veja também o Apêndice 1B.

molalidade Quantidade de soluto (em mols) por quilograma de solvente.

molar Refere-se à quantidade por mol. *Exemplos*: *massa molar*, a massa por mol; *volume molar*, o volume por mol. (*Concentração molar* e algumas quantidades relacionadas são exceções.)

molaridade ([J]) Concentração molar.

molécula (1) A menor partícula de um composto que possui as propriedades químicas do composto. (2) Um grupo definido, distinto, eletricamente neutro de átomos ligados. *Exemplos*: H_2; NH_3; CH_3COOH.

molécula diatômica Molécula formada por dois átomos. *Exemplos*: H_2; CO.

molécula diatômica heteronuclear Molécula formada por dois átomos de elementos diferentes. *Exemplos*: HCl; CO.

molécula diatômica homonuclear Molécula formada por dois átomos do mesmo elemento. *Exemplos*: H_2; N_2.

molécula não polar Molécula cujo momento de dipolo é zero.

molécula polar Molécula que tem momento de dipolo elétrico diferente de zero. *Exemplos*: HCl, NH_3.

molécula poliatômica Molécula formada por mais de dois átomos. *Exemplos*: O_3; $C_{12}H_{22}O_{11}$.

molecularidade O número de moléculas de reagentes (ou átomos livres) que participam de uma *reação elementar*. Veja também *reação bimolecular*; *reação termolecular*; *reação unimolecular*.

momento (*p*) Veja *momento linear*.

momento angular orbital Medida da velocidade de rotação.

momento de dipolo elétrico (μ) A magnitude do dipolo elétrico (em debyes).

momento de dipolo induzido Momento de dipolo elétrico produzido em uma molécula polarizável por uma carga ou carga parcial próximas.

momento de dipolo instantâneo Momento de dipolo decorrente da redistribuição transiente de carga, que é responsável pelas *forças de London*.

momento linear (*p*) O produto da massa pela velocidade.

monômero Molécula pequena que reage para formar os polímeros. *Exemplos*: $CH_2{=}CH_2$ para o polietileno; $NH_2(CH_2)_6NH_2$ para o náilon.

monossacarídeo Unidade com a qual são feitos formalmente os carboidratos. *Exemplo*: $C_6H_{12}O_6$, glicose.

movimento browniano O movimento aleatório incessante das partículas coloidais provocado pelo impacto das moléculas de solvente.

movimento térmico O movimento aleatório, caótico, dos átomos.

mudança de estado A passagem de uma substância de um estado físico para outro. *Exemplo*: fusão, sólido → líquido.

mudança espontânea Mudança natural, que tem tendência a ocorrer sem necessidade de estímulo externo. *Exemplos*: um gás que se expande no vácuo; um objeto quente que esfria; metano ao queimar.

mudança física Mudança em que a identidade da substância não muda, só as propriedades físicas. *Exemplo*: congelamento.

mudança química A conversão de uma ou mais substâncias em substâncias diferentes.

nanociência Estudo dos materiais em escala nanométrica. Esses materiais são maiores do que átomos isolados, mas muito pequenos para exibir propriedades do grosso da matéria.

nanomateriais Materiais compostos por nanopartículas ou arranjos regulares de moléculas ou átomos como os nanotubos.

nanopartículas Partículas de tamanhos entre 1 e 100 nm que podem ser fabricadas e manipuladas em nível molecular.

nanotecnologia Estudo e manipulação da matéria em nível atômico (escala nanométrica).

não eletrólito Substância que se dissolve para dar soluções que não conduzem eletricidade. Exemplo: sacarose.

não lábil Termodinamicamente instável, mas não se altera por longo tempo.

não metal Substância que não conduz eletricidade, não é maleável nem dúctil. *Exemplos:* todos os gases; fósforo; cloreto de sódio.

natural Encontrado na natureza sem que seja necessário sintetizá-lo.

nêutron (n) Partícula subatômica eletricamente neutra, encontrada no núcleo de um átomo. O nêutron tem aproximadamente a mesma massa de um próton.

nível de energia Um valor permitido da energia em um sistema quantizado, como, por exemplo, um átomo ou uma molécula.

nível macroscópico Nível a partir do qual os objetos visíveis podem ser observados diretamente.

nível microscópico Nível de descrição que se refere aos objetos muito pequenos, como os átomos.

nivelamento A observação de que todos os ácidos fortes têm a mesma força em água e se comportam como se fossem soluções de íons H_3O^+.

nodo Um ponto da superfície em que uma função de onda passa pelo zero.

nome comum Um nome informal de um composto que pode dar pouca ou nenhuma informação sobre a composição do composto. *Exemplos:* água, aspirina; ácido acético.

nome sistemático O nome de um composto que revela os elementos presentes (e, na forma mais completa, como os átomos se arranjam). *Exemplo:* metil-benzeno é o nome sistemático do tolueno.

nomenclatura química A nomeação sistemática dos compostos.

notação científica A expressão de números na forma $n{,}nnn \times 10^a$.

NO_x Óxido, ou mistura de óxidos, de nitrogênio, geralmente em química atmosférica.

núcleo Pequena partícula com carga positiva que está no centro de um átomo e é responsável por quase toda a sua massa.

núcleo filho Núcleo produzido em um decaimento nuclear.

núcleo físsil Núcleo que tem a capacidade de se quebrar por indução de nêutrons lentos. *Exemplo:* ^{235}U é físsil.

núcleo pai Em uma reação nuclear, o núcleo que sofre desintegração ou transmutação.

núcleo rico em nêutrons Um núcleo com alta proporção de nêutrons que fica acima da *banda de estabilidade*.

núcleo rico em prótons Núcleo que tem baixa proporção de nêutrons e está abaixo da *banda de estabilidade*.

nucleófilo Reagente que é atraído pelos centros de carga positiva de uma molécula. *Exemplos:* H_2O; OH^-.

núcleon Um próton ou um nêutron, em outras palavras, um dos componentes principais de um núcleo atômico.

nucleosídeo Uma substância que é a combinação de uma base orgânica com uma molécula de ribose ou desoxirribose.

nucleossíntese A formação de um elemento.

nucleotídeo Um nucleosídeo com um grupo fosfato ligado ao anel do carboidrato. Uma das unidades que formam os ácidos nucleicos.

nuclídeo Um núcleo específico. *Exemplos:* $^{1}_{1}H$, $^{16}_{8}O$.

número atômico (Z) Número de prótons do núcleo de um átomo. Este número determina a identidade de um elemento e o número de elétrons do átomo neutro.

número de coordenação (1) O número de vizinhos mais próximos de um átomo em um sólido. (2) No caso de sólidos iônicos, o número de coordenação de um íon é o número de vizinhos mais próximos de carga oposta. (3) No caso de complexos, o número de pontos nos quais existem ligantes do átomo central de metal.

número de massa (A) O número total de núcleons (prótons mais nêutrons) do núcleo de um átomo. *Exemplo:* ^{14}C, com número de massa 14, tem 14 núcleons (6 prótons e 8 nêutrons).

número de oxidação Carga efetiva em um átomo de um composto, calculada de acordo com certas regras (veja a Caixa de Ferramentas K.1). O aumento do número de oxidação corresponde à oxidação e a diminuição do número de oxidação corresponde à redução.

número quântico Um inteiro (às vezes, um meio inteiro) que caracteriza uma função de onda e especifica o valor de uma propriedade. *Exemplo:* número quântico principal, *n*.

número quântico azimutal (*l*) Veja *número quântico do momento angular orbital*.

número quântico do momento angular orbital (*l*) Número quântico que especifica a subcamada de uma dada camada em um átomo e determina as formas dos orbitais da subcamada. $l = 0, 1, 2..., n - 1$. Exemplos: $l = 0$ para a subcamada s; $l = 1$ para a subcamada p. (O número quântico *l* também especifica a magnitude do momento angular do elétron em volta do núcleo.)

número quântico magnético (m_l) Número quântico que identifica os orbitais de uma subcamada de um átomo e determina sua orientação no espaço.

número quântico magnético de spin (m_s) O número quântico que distingue os dois estados de spin de um elétron: $m_s = +\frac{1}{2}$ (↑) e $m_s = -\frac{1}{2}$ (↓).

número quântico principal (*n*) Número quântico que especifica a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio e dá nome às camadas do átomo.

números mágicos Os números de prótons ou nêutrons que se correlacionam com o aumento da estabilidade nuclear. *Exemplos:* 2, 8, 20, 50, 82 e 126.

octeto Configuração ns^2np^6 dos elétrons de valência.

octeto incompleto A camada de valência com menos de oito elétrons de um átomo. *Exemplo:* a camada de valência de B em BF_3.

ocupar Ter as características das funções de onda de um estado específico. Estar em um estado específico.

oligopeptídeo Cadeia curta de aminoácidos em ligação amida (peptídica).

onda estacionária Uma onda estável no tempo. Uma onda cujos máximos e mínimos não mudam de posição com o tempo.

orbital Veja *orbital atômico* e *orbital molecular*.

orbital atômico Região do espaço em que existe alta probabilidade de encontrar um elétron de um átomo. Um *orbital s*

é uma região esférica. Um *orbital p* tem dois lobos em lados opostos do núcleo. Um *orbital d* em geral tem quatro lobos, com o núcleo no centro. Os *orbitais f* têm arranjos de lobos mais complicados.

orbital d Veja *orbital atômico*.

orbital de antiligação Orbital molecular que, quando ocupado, contribui para o aumento da energia de uma molécula.

orbital e Um dos orbitais d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ de um complexo octaédrico ou tetraédrico. Em um complexo octaédrico, os orbitais são designados como e_g.

orbital f Veja *orbital atômico*.

orbital híbrido Orbital formado pela mistura de orbitais atômicos do mesmo átomo. *Exemplo*: um orbital híbrido sp^3

orbital híbrido sp^3d^n Orbital híbrido formado por um orbital s, três orbitais p e *n* orbitais d.

orbital híbrido sp^n Orbital híbrido formado a partir de um orbital s e *n* orbitais p. Existem dois *híbridos sp*, três *híbridos sp^2* e quatro *híbridos sp*

orbital ligante Orbital molecular que, quando ocupado, leva ao abaixamento da energia total de uma molécula.

orbital molecular Função de onda de um elétron que se espalha por uma molécula e dá a probabilidade (na forma do quadrado da probabilidade) de se encontrar um elétron em cada posição.

orbital molecular vazio de energia mais baixa (LUMO) O orbital molecular de mais baixa energia que não está ocupado no estado fundamental.

orbital não ligante Orbital atômico da camada de valência que não é usado para ligação com outro átomo.

orbital ns Um orbital atômico com número quântico principal *n* e *l* = 0.

orbital ocupado de energia mais alta (HOMO) O orbital molecular de maior energia no estado fundamental de uma molécula que está ocupado por pelo menos um elétron.

orbital p Veja *orbital atômico*.

orbital pi (π) Orbital molecular que tem um plano nodal que passa pelo eixo internuclear.

orbital s Veja *orbital atômico*.

orbital sigma (σ) Orbital molecular que não tem plano nodal no eixo internuclear.

orbital t Um dos orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{zx} de um complexo octaédrico ou tetraédrico. Em um complexo octaédrico, estes orbitais são designados como t_{2g}

ordem de curta distância Átomos ou moléculas em um arranjo regular que não se extende muito além dos vizinhos próximos.

ordem de ligação O número de pares de elétrons que ligam dois átomos especificados.

ordem de longa distância Arranjo ordenado de átomos ou moléculas que se repete em longas distâncias.

ordem de reação A potência a que é elevada a concentração de uma substância em uma lei cinética. *Exemplo*: se a velocidade é $k[SO_2][SO_3]^{-1/2}$, então a reação é de primeira ordem em SO_2 e de ordem −1/2 em SO_3.

ordem total Soma das potências a que as concentrações das espécies são elevadas em uma lei de velocidade de reação. *Exemplo*: se a velocidade é $k[SO_2][SO_3]^{-1/2}$, então a ordem total é 1/2.

oscilante Que varia de maneira periódica com o tempo.

osmometria Medida da massa molar de um soluto pela observação da pressão osmótica.

osmose Tendência de um solvente de fluir através de uma membrana semipermeável para uma solução mais concentrada (uma propriedade coligativa).

osmose reversa Saída de um solvente de uma solução quando uma pressão superior à pressão osmótica é aplicada no lado de uma membrana semipermeável que contém a solução.

oxidação (1) Combinação com o oxigênio. (2) Reação em que um átomo, íon ou molécula perde um elétron. (3) Meia-reação em que o número de oxidação de um elemento aumenta. *Exemplos*: (1, 2) 2 Mg(s) + O_2(g) → 2 MgO(s); (2, 3) Mg(s) → Mg^{2+}(s) + 2e⁻.

óxido ácido Óxido que reage com água para dar um ácido. Os óxidos de elementos de ametais geralmente são óxidos ácidos. *Exemplos*: CO_2, SO_3.

óxido básico Óxido que é uma base de Brønsted. Os óxidos de metais são geralmente básicos. *Exemplos*: Na_2O; MgO.

óxido protetor Óxido que protege um metal da oxidação. *Exemplo*: óxido de alumínio.

oxoácido Um ácido que contém oxigênio. *Exemplos*: H_2CO_3, HNO_2, HNO_3, $HClO$.

oxoânion Um ânion de um oxoácido. *Exemplos*: HCO_3^-, CO_3^{2-}.

par Veja *par redox*.

par ácido-base conjugados Um ácido de Brønsted e sua base conjugada. *Exemplos*: HCl e Cl^-, NH_4^+ e NH_3.

par de bases Dois nucleotídeos específicos que ligam uma fita complementar de uma molécula de DNA a outra por ligação hidrogênio: pares de adenina com timina e guanina com citosina.

par de Cooper Um par de elétrons que podem se deslocar juntos e quase livremente em um retículo cristalino e dão origem à supercondutividade.

par de íons Um cátion e um ânion próximos.

par isolado Um par de elétrons de valência que não participa de ligações.

par isolado axial Par isolado que está no eixo de uma molécula bipiramidal.

par isolado equatorial *Par isolado* colocado no plano perpendicular ao eixo molecular.

par redox As formas oxidada e reduzida de uma substância que participa de uma meia-reação de redução ou oxidação. A notação é espécie oxidada/espécie reduzida. *Exemplo*: H^+/H_2.

paramagnetismo Tendência de ser puxado para um campo magnético. Uma substância paramagnética é composta por átomos ou moléculas com elétrons desemparelhados. *Exemplos*: O_2, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

parâmetros de Arrhenius O *fator pré-exponencial*, *A* (também chamado de *fator de frequência*), e a *energia de ativação*, E_a. Veja também *equação de Arrhenius*.

parâmetros de van der Waals Os coeficientes, determinados experimentalmente, que aparecem na equação de van der Waals e são característicos de cada gás real. O parâmetro *a* é uma indicação da energia das forças intermoleculares atrativas e o parâmetro *b* é uma indicação da energia das forças intermoleculares repulsivas. Veja também *equação de van der Waals*.

partes por milhão (ppm) (1) Razão entre a massa de um soluto e a massa da solução, multiplicada por 10^6. (2) A *composição percentual em massa* multiplicada por 10^4. (*Partes por bilhão*, ppb, a razão das massas multiplicada por 10^9, também se usa.)

partícula alfa (α) Partícula subatômica, de carga positiva, emitida por alguns núcleos radioativos. Núcleo de um átomo de hélio ($^4_2He^{2+}$).

partícula beta (β) Elétron rápido emitido por um núcleo em decaimento radioativo.

partícula em uma caixa Uma partícula confinada entre paredes rígidas.

partícula subatômica Partícula menor do que o átomo. *Exemplos*: elétron; próton; nêutron.

pascal (Pa) Unidade SI de pressão: 1 Pa = 1 kg·m^{-1}·s^{-2}. Veja também o Apêndice 1B.

passivação Proteção contra reações dada por um filme superficial. *Exemplo*: alumínio no ar.

penetração Possibilidade de que um elétron s seja encontrado nas camadas internas de um átomo e, portanto, próximo do núcleo.

peptídeo Molécula formada por reações de condensação entre aminoácidos. Frequentemente descrito em termos do número de unidades, por exemplo, ***dipeptídeo***, ***oligopeptídeo***, ***polipeptídeo***.

percentagem de desprotonação Fração de um ácido fraco, expressa em percentagem, que está presente na forma da base conjugada em uma solução.

percentagem de ionização Fração de moléculas ionizadas de uma substância, expressa em percentagem, presentes como íons.

percentagem de protonação Fração de uma base, expressa em percentagem, que está na forma do ácido conjugado em uma solução.

perfil de reação A variação de energia potencial quando dois reagentes se encontram, formam um complexo ativado e se separam na forma de produtos.

período Linha horizontal da Tabela Periódica. O número do período é igual ao número quântico principal da camada de valência dos átomos.

período longo Um período da Tabela Periódica com mais de oito membros.

peso atômico O valor numérico da ***massa molar*** de um elemento.

peso molecular O valor numérico da ***massa molar*** de um composto molecular.

pesquisa aplicada Investigação dirigida para a solução de problemas práticos imediatos. Veja também ***pesquisa fundamental***.

pesquisa fundamental Pesquisa voltada para a descoberta das razões dos fenômenos e princípios fundamentais da química, a síntese de novos materiais e a investigação de suas propriedades. Veja também ***pesquisa aplicada***.

pH Logaritmo negativo da molaridade do íon hidrônio em uma solução: pH = $-\log[H_3O^+]$. pH < 7 indica uma solução ácida; pH = 7, uma solução neutra; e pH > 7, uma solução básica.

piezoelétrico Que tem a propriedade de adquirir carga elétrica quando distorcido mecanicamente. Exemplo: $BaTiO_3$.

pipeta Um tubo fino, algumas vezes com um bulbo central, calibrado para conter um volume especificado.

pK_a e pK_b Logaritmos negativos das constantes de acidez e basicidade: pK = $-\log K$. Quanto maior for o valor de pK_a ou pK_b, mais fraco será o ácido ou a base, respectivamente.

plano de deslizamento Camada de átomos de um sólido que pode deslizar com relativa facilidade em relação a uma camada vizinha.

plano nodal Um plano em que o elétron não pode ser encontrado.

plasma (1) Um gás ionizado. (2) Em biologia, o componente incolor no qual as células vermelhas e brancas do sangue estão dispersas.

poder polarizante Capacidade de um íon de polarizar um átomo ou íon vizinho.

pOH Logaritmo negativo da molaridade do íon hidróxido em uma solução; pOH = $-\log[OH^-]$.

polarizabilidade (α) Facilidade com que a nuvem de elétrons de uma molécula pode ser distorcida.

polarizar Distorcer a nuvem de elétrons de um átomo ou íon.

polarizável Uma espécie facilmente polarizada.

poliamida Polímero em que os monômeros estão em ligações amida formadas por polimerização por condensação.

poliéster Polímero em que os monômeros estão em ligações éster formadas por condensação.

polimerização Formação de um ***polímero*** a partir de seus ***monômeros***.

polimerização por adição A polimerização, normalmente de alquenos, por uma reação de adição propagada por radicais ou íons intermediários.

polimerização via radicais Procedimento de polimerização que utiliza uma reação em cadeia via radicais.

polímero Substância com moléculas grandes, cujas cadeias de unidades repetitivas ligadas por covalência são formadas por moléculas pequenas conhecidas como ***monômeros***. *Exemplos*: polietileno; náilon. Veja também ***copolímero***.

polímero de condensação Polímero formado por uma série de reações de condensação sucessivas. *Exemplos*: poliésteres; poliamidas (náilon).

polímero estereorregular Polímero em que cada unidade ou par de unidades repetitivas tem a mesma orientação relativa.

polímero termoplástico Polímero que pode ser amolecido por aquecimento após ter sido moldado.

polímero termorrígido Polímero que adquire uma forma permanente no molde e não amolece sob aquecimento.

polinucleotídeo Polímero formado por unidades de nucleotídeos. *Exemplos*: DNA; RNA.

polipeptídeo Polímero formado pela condensação de aminoácidos.

polissacarídeo Uma cadeia de unidades de sacarídeo, como, por exemplo, a glicose, ligadas umas às outras. *Exemplos*: celulose; amilose.

poluente primário Um poluente diretamente introduzido no meio ambiente. *Exemplo*: SO_2.

poluente secundário Um poluente formado pela reação química de outras espécies do meio ambiente. *Exemplo*: SO_3 da oxidação de SO_2.

poluição térmica O dano causado ao ambiente pelo calor desprendido e não aproveitado de um processo industrial.

ponte salina Tubo em forma de U que contém uma solução concentrada de um sal (cloreto de potássio ou nitrato de potássio) em um gel, que age como um eletrólito e conduz corrente entre os dois compartimentos de uma célula eletroquímica.

ponto crítico O ponto em um diagrama de fases na pressão e temperatura críticas.

ponto de congelamento normal (T_f) Temperatura na qual um líquido congela em 1 atm.

ponto de ebulição (p.e.) Veja *temperatura de ebulição*; *ponto de ebulição normal*.

ponto de ebulição normal (T_b) (1) Temperatura de ebulição quando a pressão é 1 atm. (2) Temperatura em que a pressão de vapor de um líquido é 1 atm.

ponto de equivalência Veja *ponto estequiométrico*.

ponto de fusão normal (T_f) Ponto de fusão de uma substância na pressão de 1 atm.

ponto estequiométrico O estágio de uma titulação em que foi adicionado o volume exato de solução necessário para completar a reação.

ponto final O estágio, em uma titulação, no qual uma quantidade suficiente do titulante foi adicionada para levar o indicador a uma cor que está entre sua cor inicial e sua cor final.

ponto quântico Um conjunto tridimensional pequeno de materiais semicondutores. *Exemplo*: 10 a 10^5 átomos de Cd e Se (como seleneto de cádmio, CdSe).

ponto triplo Ponto em que três linhas de separação de fase encontram-se em um diagrama de fases. Nas condições representadas pelo ponto triplo, as três fases coexistem em equilíbrio dinâmico.

pósitron Partícula fundamental cuja massa é igual à de um elétron e com carga oposta.

potência A velocidade de suprimento de energia. A unidade SI de potência é o watt, W ($1\ W = 1\ J{\cdot}s^{-1}$). Veja também o Apêndice 1B.

potencial de célula ($E_{célula}$) (1) Diferença de potencial entre os eletrodos de uma célula eletroquímica quando não está produzindo corrente. (2) Indicação da tendência de uma reação em uma célula eletroquímica de ocorrer espontaneamente.

potencial de célula padrão ($E_{célula}°$) O *potencial de célula* quando a concentração de cada soluto que toma parte na reação da célula é $1\ mol{\cdot}L^{-1}$ (estritamente, atividade unitária) e todos os gases estão em 1 bar. A fem padrão de uma pilha (célula) galvânica é a diferença entre seus dois potenciais padrão: $E_{célula}° = E°(catodo) - E°(anodo)$.

potencial padrão ($E°$) (1) A contribuição de um eletrodo para a fem padrão de uma célula. (2) A fem padrão de uma célula quando à esquerda está o eletrodo padrão de hidrogênio e, à direita, o eletrodo de interesse.

precipitação Processo em que um soluto sai rapidamente de uma solução na forma de um pó finamente dividido, chamado de *precipitado*. Uma reação de precipitação é uma reação em que se forma um produto sólido por mistura de duas soluções. *Exemplo*: $KBr(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgBr(s)$.

precipitação radioativa A poeira fina formada por nuvens de partículas em suspensão que se deposita após a explosão de uma bomba nuclear.

precipitação seletiva Precipitação de um composto na presença de outro composto, mais solúvel.

precipitado O sólido formado em uma reação de precipitação.

precisão Grau de liberdade do erro aleatório. Compare com [illegible]

pressão (P) A força dividida pela área em que ela é aplicada.

pressão crítica (P_c) Pressão de vapor de um líquido em sua temperatura crítica.

pressão de vapor Pressão exercida pelo vapor de um líquido (ou sólido) quando o vapor e o líquido (ou sólido) estão em equilíbrio dinâmico.

pressão de vapor de sublimação A pressão de vapor de um sólido.

pressão hidrostática Pressão exercida por uma coluna de fluido.

pressão manométrica A pressão no interior de um recipiente menos a pressão externa.

pressão osmótica (Π, pi) Pressão necessária para interromper o fluxo de um solvente através de uma membrana semipermeável. Veja também *osmose*.

pressão padrão ($P°$) A pressão de 1 bar exatamente.

pressão parcial (P_X) A pressão que um gás (X) em uma mistura exerceria se ele ocupasse sozinho todo o volume do recipiente.

primeira derivada (dy/dx) Medida da inclinação de uma curva. Veja o apêndice 1F.

primeira energia de ionização (I_1) Veja *energia de ionização*.

primeira lei da termodinâmica A energia interna de um sistema isolado é constante.

princípio Aufbau Veja *princípio de construção*.

princípio da construção O procedimento usado para chegar às configurações de estado fundamental de átomos e moléculas.

princípio da exclusão O número máximo de elétrons que pode ocupar qualquer orbital é dois. Quando dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.

princípio da exclusão de Pauli Veja *princípio de exclusão*.

princípio da incerteza de Heisenberg Se a posição de uma partícula é conhecida com uma incerteza Δx, então o momento linear paralelo ao eixo x só pode ser conhecido com uma incerteza Δp, em que $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$.

princípio de Avogadro O volume de uma amostra de gás em uma dada temperatura e pressão é proporcional à quantidade de de moléculas de gás da amostra. $V \propto n$.

processo de Claus Processo de obtenção de enxofre a partir de H_2S em perfurações de óleo por oxidação do H_2S com SO_2. Este último é formado pela oxidação do H_2S com oxigênio.

princípio de Le Chatelier Quando uma tensão ocorre em um sistema em equilíbrio dinâmico, o equilíbrio se ajusta para reduzir ao mínimo o efeito da tensão. *Exemplo*: uma reação em equilíbrio tende a prosseguir na direção endotérmica quando a temperatura sobe.

processo cloro-álcali A produção de cloro e hidróxido de sódio pela eletrólise de cloreto de sódio em água.

processo de contato A produção de ácido sulfúrico pela combustão de enxofre e a oxidação catalítica de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre.

processo endotérmico Um processo em que ocorre absorção de calor ($\Delta H > 0$). *Exemplos*: vaporização; $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$.

processo exotérmico Processo em que ocorre liberação de calor ($\Delta H < 0$). *Exemplos*: congelamento; $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$.

processo Frasch Processo para minerar enxofre que usa água superaquecida para fundir o enxofre e ar comprimido para forçá-lo a sair à superfície.

processo Haber (processo Haber-Bosch) A síntese catalisada da amônia sob pressão elevada.

processo Hall (processo Hall-Héroult) A produção de alumínio pela eletrólise de óxido de alumínio dissolvido em criolita fundida.

processo irreversível Processo que não muda de direção por uma variação infinitesimal de uma variável.

processo isotérmico Mudança que ocorre em temperatura constante.

processo Mond Purificação do níquel por formação e decomposição da carbonila de níquel.

processo pirometalúrgico A extração de metais com o uso de reações de alta temperatura. *Exemplo.* $Fe_2O_3(s) + 3 CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2 Fe(l) + 3 CO_2(g)$

processo reversível Processo que pode se inverter pela mudança infinitesimal de uma variável.

produto Espécie formada em uma reação química.

produto de solubilidade (K_{ps}) Produto das concentrações molares dos íons em uma solução saturada. A constante de equilíbrio da dissolução. *Exemplo:* $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$, $K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$.

produto natural Uma substância orgânica que ocorre naturalmente no ambiente.

promoção (de um elétron) Excitação conceitual de um elétron para um orbital de energia mais alta na descrição da formação de uma ligação.

propagação Série de etapas de uma reação em cadeia nas quais um propagador de cadeia reage com uma molécula de reagente para produzir um outro propagador de cadeia. *Exemplos:* $Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$; $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$. Veja também *reação em cadeia*.

propagador de cadeia Intermediário em uma reação em cadeia.

proporções estequiométricas Quantidades dos reagentes quando estão na mesma proporção de seus coeficientes na equação química. *Exemplo:* quantidades iguais de H_2 e Br_2 na formação de HBr.

propriedade Uma característica da matéria. *Exemplos:* pressão de vapor; cor; densidade; temperatura. Veja também *propriedade química*; *propriedade física*.

propriedade coligativa Propriedade que só depende do número relativo de partículas de soluto e solvente que estão em solução e não depende da identidade química do soluto. *Exemplos:* elevação do ponto de ebulição; abaixamento do ponto de congelamento; osmose.

propriedade de estado Ver *função de estado*.

propriedade do conjunto da matéria Propriedade que depende do comportamento coletivo de um grande número de átomos. *Exemplos:* ponto de fusão; pressão de vapor, energia interna.

propriedade extensiva Propriedade física de uma substância que depende da massa da amostra. *Exemplos:* volume; energia interna, entalpia; entropia.

propriedade física Característica que observamos ou medimos sem que haja alteração da identidade da substância.

propriedade intensiva Propriedade física de uma substância que não depende da massa da amostra. *Exemplos:* densidade; volume molar; temperatura.

propriedade química Capacidade que tem uma substância de participar de uma reação química.

proteção catódica A proteção de um objeto de metal pela ligação com um metal mais fortemente redutor, que age como anodo de sacrifício.

próton (p) Uma partícula subatômica com carga positiva encontrada no núcleo de um átomo.

protonação Transferência de um próton para uma base de Brønsted. *Exemplo.* $H_3O^+(aq) + HS^-(s) \rightarrow H_2S(g) + H_2O(l)$

pX A quantidade $-\log X$. *Exemplo:* $pOH = -\log [OH^-]$.

qualitativa Descrição não numérica das propriedades de uma substância, sistema ou processo. Veja *análise qualitativa*.

quanta O plural de *quantum*.

quantidade de substância (n) O número de entidades em uma amostra dividido pela constante de Avogadro. Também conhecido como *quantidade química*. Veja *mol*.

quantitativa Descrição numérica das propriedades de uma substância, sistema ou processo. Veja *análise quantitativa*.

quantização A restrição de uma propriedade a certos valores. *Exemplos:* a quantização de energia e momento angular.

quantum Um pacote de energia.

quelato Complexo que contém pelo menos um ligante polidentado capaz de formar um anel de átomos que inclui o átomo central de metal. *Exemplo:* $[Co(en)_3]^{3+}$.

quilograma (kg) Unidade SI de massa. Veja também o Apêndice 1B.

química Ramo da ciência que estuda a matéria e as mudanças que ela pode sofrer.

química analítica Estudo e aplicação das técnicas de identificação de substâncias e medida de suas quantidades.

química biológica Aplicação de princípios químicos a estruturas e processos biológicos.

química computacional A aplicação de técnicas computacionais à determinação de estruturas de moléculas e do conjunto da matéria.

química descritiva A descrição da preparação, das propriedades e das aplicações dos elementos e de seus compostos.

química inorgânica Estudo dos elementos diferentes do carbono e seus compostos.

química medicinal A aplicação de princípios químicos no desenvolvimento de fármacos.

química nuclear O estudo das consequências químicas das reações nucleares.

química orgânica Ramo da química que trata dos *compostos orgânicos*.

química teórica O estudo da estrutura e das propriedades das moléculas em termos de modelos matemáticos.

química verde Prática da química que conserva recursos e reduz o impacto no ambiente.

quimioluminescência A emissão de luz por produtos formados em estados energeticamente excitados durante uma reação química.

quiral (molécula ou complexo) Que não é superponível a sua imagem no espelho. *Exemplos:* $CH_3CH(NH_2)COOH$; $CHBrClF$; $[Co(en)_3]^{3+}$.

quociente de reação (Q) A razão entre as atividades dos produtos e dos reagentes, elevadas a uma potência igual aos coeficientes estequiométricos relevantes (como na definição da constante de equilíbrio, porém, em um instante arbitrário da reação). *Exemplo:* para $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$, $Q = P_{NH_3}^2/P_{N_2}P_{H_2}^3$.

rad Uma unidade (não é SI) de *dose absorvida* de radiação. 1 rad corresponde à deposição de energia de 10^{-2} J·kg^{-1}. Veja também *gray*.

radiação de fundo A radiação nuclear média a que os habitantes da Terra estão expostos diariamente.

radiação do corpo negro A radiação emitida por um *corpo negro*.

radiação eletromagnética Uma onda de campos elétricos e magnéticos oscilantes. Inclui a luz, os raios X e os raios γ.

radiação gama (γ) Radiação de frequência muito alta e comprimento de onda curto emitida por núcleos.

radiação infravermelha Radiação eletromagnética que tem frequências mais baixas (comprimentos de onda maiores) do que a luz vermelha mas frequências mais altas (comprimentos de onda menores) do que a radiação de micro-ondas.

radiação ionizante Radiação de alta energia (normalmente, mas não necessariamente, radiação nuclear) que pode provocar a ionização.

radiação ultravioleta Radiação eletromagnética de frequências mais altas (comprimentos de onda mais curtos) do que a da luz ultravioleta.

radiação visível Radiação eletromagnética que pode ser detectada pelo olho humano, cujos comprimentos de onda estão entre 700 nm e 400 nm. A radiação visível é também chamada *luz visível* ou [illegible]

radical Átomo, molécula ou [illegible] com pelo menos um elétron desemparelhado. *Exemplos*: [illegible]

radioatividade Emissão espontânea de radiação pelos núcleos. Estes núcleos são radioativos.

radioativo Um núcleo é radioativo se ele pode mudar sua estrutura espontaneamente e emitir radiação.

radioisótopo Isótopo radioativo.

raio atômico Metade da distância entre os centros de dois átomos vizinhos em um sólido ou uma molécula homonuclear.

raio covalente A contribuição de um átomo ao comprimento de uma ligação covalente.

raio de Bohr (a_0) Em um modelo antigo do átomo de hidrogênio, o raio da órbita de menor energia. Hoje, uma combinação específica de constantes fundamentais ($a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2 = 52{,}9$ pm) usada na descrição das funções de onda do hidrogênio.

raio de van der Waals Metade da distância entre os centros de átomos não ligados que se tocam em um sólido.

raio iônico A contribuição de um íon para a distância entre íons vizinhos em um composto iônico sólido. Na prática, o raio de um íon é definido como a sua contribuição para a distância entre os centros de íons vizinhos. O raio do íon O^{2-} é igual a 140. pm.

raios X Radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda estão entre cerca de 10 pm e 1000 pm.

raízes (de uma equação) As soluções da equação $f(x) = 0$. Veja também o Apêndice 1E.

ramificação Descrição de uma etapa em uma reação em cadeia em que mais de um propagador se forma em uma etapa de propagação. *Exemplo*: $\cdot O \cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$. Veja também *propagação*.

razão entre os raios Razão entre o raio do íon menor de um sólido iônico e o raio do íon maior. A razão entre os raios controla a adoção de uma estrutura cristalina nos sólidos iônicos simples.

razão molar A relação estequiométrica entre duas espécies em uma reação química escrita como um fator de conversão. *Exemplo*: (2 mols de H_2/1 mol de O_2 na reação $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$).

reação bimolecular Reação elementar na qual duas moléculas, átomos ou íons se aproximam e formam um produto. *Exemplo*: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O$.

reação competitiva Reação que ocorre simultaneamente à reação de interesse e usa alguns dos mesmos reagentes, mas forma produtos diferentes.

reação de adição Reação química em que átomos ou grupos ligam-se a dois átomos em ligação múltipla. O produto da reação é uma única molécula que contém todos os átomos que participaram da reação. *Exemplo*: $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br$.

reação de condensação Reação em que duas moléculas se combinam para formar uma molécula maior e com eliminação de uma molécula pequena. *Exemplo*: $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$.

reação de decomposição da água Decomposição fotoquímica da água em hidrogênio e oxigênio.

reação de eliminação Reação em que dois grupos ou átomos ligados a carbonos vizinhos são removidos de uma molécula, deixando uma ligação múltipla entre os átomos de carbono. *Exemplo*: $CH_3CHBrCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O + Br^-$.

reação de hidrólise Reação de água com uma substância para formar uma nova ligação oxigênio-elemento. *Exemplo*: $PCl_5(s) + 4\,H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 5\,HCl(aq)$.

reação de neutralização Reação de um ácido com uma base para formar um sal e água ou outro composto molecular. *Exemplo*: $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$.

reação de ordem zero Reação cuja velocidade não depende da concentração do reagente. *Exemplo*: a decomposição catalisada da amônia.

reação de oxidação-redução Veja *reação redox*.

reação de primeira ordem Reação em que a velocidade é proporcional à primeira potência da concentração de uma substância.

reação de reforma Reação em que um hidrocarboneto converte-se em monóxido de carbono e hidrogênio sobre um catalisador de níquel.

reação de segunda ordem (1) Reação cuja velocidade é proporcional ao quadrado da concentração molar de um reagente. (2) Reação cuja ordem total é 2.

reação de substituição (1) Reação em que um átomo (ou um grupo de átomos) substitui um átomo da molécula original. (2) Em complexos, uma reação em que uma base de Lewis expele outra e toma seu lugar. *Exemplos*: (1) $C_6H_5OH + Br_2 \rightarrow BrC_6H_4OH + HBr$; (2) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + 6\,H_2O(l)$.

reação de transferência de próton Veja *equilíbrio de transferências de próton*.

reação de troca Reação entre o monóxido de carbono e água: $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$. A reação é usada na manufatura de hidrogênio.

reação elementar Uma etapa de reação em um mecanismo.

reação em cadeia Reação que se propaga quando um intermediário reage para produzir outro intermediário em uma

série de reações elementares. *Exemplo*: Br· + H_2 → HBr + H· seguida por H· + Br_2 → HBr + Br·.

reação em cadeia via radicais Uma reação em cadeia propagada por radicais.

reação fotoquímica Reação provocada pela luz. *Exemplo*: $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2\,HCl(g)$.

reação nuclear A mudança que um núcleo sofre (como uma transmutação nuclear).

reação química Mudança química em que uma substância responde à presença de outra, à variação de temperatura, ou a alguma outra influência.

reação redox Reação em que ocorre oxidação e redução. *Exemplo*: $S(s) + 3\,F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$.

reação termita (processo termita) A redução de um óxido de metal por alumínio. *Exemplo*: $2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(l)$.

reação termolecular Reação elementar em que três espécies colidem simultaneamente.

reação total O resultado líquido de uma sequência de reações.

reação unimolecular Reação elementar na qual uma única molécula de reagente transforma-se em produtos. *Exemplo*: $O_3 \rightarrow O_2 + O$.

reagente (1) Espécie que age como material de partida em uma reação química. Um reagente que toma parte em uma determinada reação. (2) Uma substância ou uma solução que reage com outras substâncias.

reagente limitante O reagente que define o rendimento teórico do produto em uma determinada reação.

reator nuclear Equipamento que permite a fissão nuclear autossustentável controlada.

reator regenerador Reator usado para gerar combustível nuclear pelo uso de elétrons que não são moderados.

recristalização Purificação por dissoluções e cristalizações sucessivas.

rede A distribuição ordenada de átomos, moléculas ou íons em um cristal.

redes de Bravais As 14 células unitárias básicas que podem ser usadas na construção de um cristal.

redução (1) Remoção de oxigênio ou adição de hidrogênio a um composto. (2) Reação em que um átomo, íon ou molécula ganha um elétron. (3) Meia-reação em que o número de oxidação de um elemento diminui. *Exemplo*: $Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(aq)$.

refinamento por zona Método de purificação de sólidos pela passagem repetida de uma zona fundida ao longo do comprimento da amostra.

refratório Capaz de resistir a temperaturas elevadas.

regra de Hund Se mais de um orbital de uma subcamada está disponível, adicione elétrons com spins paralelos a diferentes orbitais daquela subcamada.

regra de Trouton A observação empírica de que a entropia de vaporização no ponto de ebulição (a entalpia de vaporização dividida pela temperatura de ebulição) é aproximadamente 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ para muitos líquidos.

regra do octeto Quando átomos formam ligações, eles tendem, na medida do possível, a completar seus octetos pelo partilhamento de elétrons.

regras de solubilidade Resumo das tendências de solubilidade em água de uma série de compostos comuns. Veja também a Tabela I.1.

relação de de Broglie A proposta de que as partículas têm propriedades de onda e o comprimento de onda, λ, é relacionado à massa por λ = *h*/(massa × velocidade).

relação diagonal Semelhança de propriedades entre vizinhos diagonais da Tabela Periódica, especialmente os elementos dos grupos principais dos Períodos 2 e 3 do lado esquerdo da Tabela. *Exemplos*: Li e Mg; Be e Al.

relação estequiométrica Expressão que iguala as quantidades relativas de reagentes e produtos que participam de uma reação. *Exemplo*: 1 mol H_2 ≙ 2 mol HBr para $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$.

rem Veja *roentgen-equivalente-homem*.

rendimento percentual Percentagem do rendimento teórico de um produto que é obtida na prática.

rendimento teórico A quantidade máxima de produto que pode ser obtida, de acordo com a estequiometria da reação, a partir de uma determinada quantidade de um reagente especificado.

resíduo (bioquímica) Um aminoácido em uma cadeia de polipeptídeo.

resistência (elétrica) Medida da capacidade da matéria de conduzir eletricidade: quanto menor for a resistência, melhor a condução.

ressonância Combinação de estruturas de Lewis em uma estrutura híbrida. *Exemplo*: [illegible]

roentgen-equivalente-homem (rem) Unidade (não SI) de *dose equivalente*. Veja também *sievert*.

sal (1) Um composto iônico. (2) O produto iônico da reação entre um ácido e uma base. *Exemplos*: NaCl, K_2SO_4.

saturado Incapaz de aceitar mais matéria.

seção transversa de colisão A área que uma molécula apresenta como alvo durante a colisão.

segunda derivada (d^2y/dx^2) Medida da curvatura de uma função. Veja também o Apêndice 1F.

segunda energia de ionização (I_2) A energia necessária para remover um elétron de um cátion com carga unitária em fase gás. *Exemplo*: $Cu^+(g) \rightarrow Cu^{2+}(g) + e^-(g)$, I_2 = 1.958 $kJ \cdot mol^{-1}$.

segunda lei da termodinâmica Uma variação espontânea é acompanhada pelo aumento da entropia total do sistema e sua vizinhança.

segundo (s) Unidade SI de tempo. Veja também o Apêndice 1B.

segundo coeficiente do virial (*B*) Veja *equação do virial*.

semicondutor *Condutor de elétrons* cuja resistência diminui quando a temperatura aumenta. Em um *semicondutor do tipo n*, a corrente é transportada por elétrons em uma banda quase vazia. Em um *semicondutor do tipo p*, a condução é o resultado da falta de elétrons em uma banda quase cheia de elétrons.

semicondutor extrínseco Um material em que a semicondução ocorre porque existe uma concentração baixa de um dopante (impureza). *Exemplo*: Arsênico adicionado ao silício muito purificado.

semicondutor intrínseco Uma substância pura na qual uma banda de condução vazia fica perto, em energia, de uma banda de valência completa.

separação do campo ligante (Δ) A separação dos orbitais *e* e *t* em um complexo, induzida pelos ligantes.

sequência de reações Série de reações em que os produtos de uma reação são os reagentes da próxima. *Exemplo*: $2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$ e $2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$.

sequestro Formação de um complexo entre um cátion e uma molécula ou íon volumosos que envolve o íon central. *Exemplo:* Ca^{2+} e $O_3POPO_2PO_3^{5-}$

série (em espectroscopia) Uma família de linhas do espectro que têm um estado em comum. *Exemplo:* A série de Balmer no espectro do átomo de hidrogênio.

série de Balmer Uma família de linhas espectrais (algumas das quais estão na região do visível) do espectro do átomo de hidrogênio.

série de Lyman Série de linhas do espectro do hidrogênio atômico na qual as transições são atribuídas a orbitais com $n = 1$

série eletroquímica Pares redox arranjados em ordem de poder de oxidação e redução. Geralmente construída com os agentes oxidantes fortes no começo da lista e os agentes redutores fortes no fim.

série espectroquímica Conjunto de ligantes ordenados de acordo com a intensidade da separação do campo ligante que eles produzem.

série radioativa Série de reações de decaimento nuclear que ocorrem em etapas nas quais partículas α e β são sucessivamente ejetadas e que terminam em um nuclídeo estável (frequentemente um nuclídeo de chumbo).

SI (Sistema Internacional) Sistema Internacional de unidades. Uma coleção de definições de unidades e símbolos e seu uso. É a extensão e racionalização do sistema métrico. Veja também o Apêndice 1B.

sievert (Sv) A unidade SI de *dose equivalente*: $1\ Sv = 1\ J{\cdot}kg^{-1}$.

símbolo de estado Símbolo (abreviação) que representa o estado de uma espécie. *Exemplos:* s (sólido); l (líquido); g (gás); aq (solução em água)

símbolo de Lewis (de átomos e íons) O símbolo químico de um elemento com um ponto para cada elétron de valência.

símbolo químico A abreviação do nome de um elemento.

simetricamente esférico Independente da orientação em relação a um ponto central.

síntese Reação em que uma substância se forma a partir de substâncias mais simples. *Exemplo:* $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$.

síntese de moldes Processo no qual nanoestruturas se formam por deposição de átomos sobre um substrato preexistente

síntese em fase vapor Processo em que uma substância é vaporizada e condensada ou misturada com um reagente. O produto forma cristais muito pequenos.

sistema O objeto de estudo, em geral um reator e seu conteúdo. Um *sistema aberto* pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um *sistema fechado* tem quantidade fixa de massa mas pode trocar energia com a vizinhança. Um *sistema isolado* não tem contato com a vizinhança.

Sistema Internacional Veja *SI*

sistema isolado Veja *sistema*.

sobrepotencial Diferença de potencial que deve ser adicionada ao potencial da célula para provocar a eletrólise em grau apreciável.

sol Dispersão coloidal de partículas sólidas em um líquido.

sólido Forma rígida da matéria que mantém a mesma forma, independentemente da forma do recipiente que a contém.

sólido amorfo Sólido em que os átomos, íons ou moléculas estão em posições aleatórias e sem ordem de longa distância. *Exemplos:* vidro, manteiga. Compare com *sólido cristalino*.

sólido cristalino Sólido no qual os átomos, íons ou moléculas estão em um arranjo ordenado. *Exemplos:* NaCl, diamante, grafita. Compare com *sólido amorfo*

sólido iônico Sólido formado por cátions e ânions. *Exemplos:* [illegible]

sólido metálico Veja *metal*

sólido molecular Sólido formado por uma coleção de moléculas mantidas juntas por forças intermoleculares. *Exemplos:* glicose; aspirina, enxofre.

sólido reticulado Sólido formado por átomos em ligações covalentes por toda a sua extensão. *Exemplos:* diamante, sílica.

solubilidade A concentração de uma solução saturada de uma substância.

solubilidade molar (s) Valor numérico da concentração molar de uma solução saturada de uma substância

solução Uma mistura homogênea. Veja também *soluto*; *solvente*

solução ácida Uma solução com pH < 7

solução alcalina Solução em água com pH > 7.

solução aquosa Solução em que o solvente é a *água*.

solução básica Uma solução com pH > 7.

solução de eletrólito Solução (geralmente em água) condutora de íons.

solução de estoque Solução armazenada na forma concentrada.

solução ideal Solução que obedece à *lei de Raoult* em qualquer concentração. Todas as soluções comportam-se idealmente à medida que a concentração se aproxima do zero. *Exemplo:* benzeno e tolueno formam um sistema quase ideal.

solução não aquosa Uma solução em que o solvente não é água. *Exemplo:* enxofre em dissulfeto de carbono

solução não ideal Uma solução que não obedece à lei de Raoult. Compare com *solução ideal*.

solução saturada Solução em que o soluto dissolvido e o não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.

solução sólida Mistura sólida homogênea de duas ou mais substâncias.

soluto Substância dissolvida

solvatado Cercado por moléculas de solvente com as quais tem interações. (A hidratação é um caso especial no qual o solvente é a água.)

solvente (1) O componente mais abundante de uma solução. (2) O componente de uma solução no qual considera-se que os demais componentes estejam dissolvidos.

spin O momento angular intrínseco de um elétron. O spin não pode ser eliminado e só pode ocorrer em duas orientações, representadas por $\uparrow$ e $\downarrow$ ou α e β.

spins paralelos (**desemparelhados**) Elétrons com spins na mesma direção ($\uparrow\uparrow$).

STP Veja *temperatura padrão e pressão padrão*.

subcamada Todos os orbitais atômicos de uma determinada camada de um átomo que têm o mesmo valor do número quântico l. *Exemplo:* os cinco orbitais 3d de um átomo.

subcrítico Que tem massa inferior à *massa crítica*.

sublimação A conversão direta de um sólido em um vapor sem passar pelo líquido.

substância Tipo de matéria pura e simples. Pode ser um composto ou um elemento.

substância insolúvel Substância que não se dissolve em um determinado solvente. Quando o solvente não é especificado, fica implícito que se trata da água

substância paramagnética Veja *paramagnetismo*.
substância solúvel Substância que se dissolve em quantidade significativa em um solvente especificado. Quando o solvente não é especificado, presume-se que seja água.
substituição eletrofílica Substituição que ocorre em consequência do ataque por um eletrófilo. *Exemplo*: a nitração do benzeno.
substituição nucleofílica Substituição que resulta do ataque por um nucleófilo. *Exemplos*: a hidrólise de halogeno-alcanos, $CH_3Br + H_2O \rightarrow CH_3OH + HBr$.
substituinte Átomo ou grupo de átomos que substitui um átomo de hidrogênio de uma molécula orgânica.
substrato A espécie química sobre a qual a enzima age.
supercondutor Condutor de elétrons que conduz a eletricidade com resistência zero. Veja também *supercondutor de alta temperatura*.
supercondutor de alta temperatura Material que se torna supercondutor em temperaturas bem acima da temperatura de transição dos supercondutores de primeira geração, em geral 100 K e acima.
supercongelado Refere-se a um líquido esfriado abaixo do ponto de congelamento mas que ainda não se solidificou.
supercrítico Que tem massa superior à *massa crítica*.
superfície de energia potencial Superfície que mostra a variação da energia potencial com a posição relativa dos átomos de um sistema poliatômico (como na colisão entre uma molécula diatômica e um átomo).
superfície de isodensidades Um gráfico que representa uma estrutura molecular como uma superfície e mostra a distribuição dos elétrons de uma molécula. A superfície corresponde a posições que têm a mesma densidade eletrônica.
superfície de potencial eletrostático Estrutura molecular em que a carga líquida é calculada em cada ponto da superfície de isodensidades e é mostrada em cores diferentes. Uma superfície "elpot".
superfície limite A superfície que mostra a região do espaço em que existe cerca de 90% de probabilidade de encontrar o elétron quando ele ocupa um determinado orbital em um átomo ou molécula.
superfluidez A capacidade de fluir sem viscosidade.
superposição A combinação de orbitais atômicos para formar um orbital molecular.
superposição Combinação de orbitais que pertencem a átomos diferentes de uma molécula.
surfactante Uma substância que se acumula na superfície de uma solução e afeta a tensão superficial do solvente. Um componente dos detergentes. *Exemplo*: o íon estearato dos sabões.
suspensão Névoa de pequenas partículas.
tabela de equilíbrio Tabela usada para calcular a composição de uma mistura de reação no equilíbrio, conhecida a composição inicial. As colunas são encabeçadas pelas espécies e as linhas são, sucessivamente, a composição inicial, a variação necessária para atingir o equilíbrio e a composição de equilíbrio.
tabela periódica Quadro em que os elementos estão arranjados na ordem do número atômico e divididos em grupos e períodos, de modo a mostrar as relações entre as propriedades dos elementos.
tampão Solução que resiste a mudanças de pH quando pequenas quantidades de ácido ou base são adicionadas. Um tampão ácido estabiliza soluções em $pH < 7$ e um tampão básico estabiliza soluções em $pH > 7$. *Exemplos*: uma solução que contém CH_3COOH e $CH_3CO_2^-$ (tampão ácido); uma solução que contém NH_3 e NH_4^+ (tampão básico).
técnica de interrupção de fluxo Procedimento para observar reações rápidas que envolve a análise espectrométrica de uma mistura de reação imediatamente após a injeção rápida dos reagentes em uma câmara de mistura.
técnica eletroquímica Procedimento químico baseado em eletroquímica. *Exemplo*: eletrólise, análise.
temperatura (T) (1) Quão quente ou fria está uma amostra. (2) A propriedade intensiva que determina a direção do fluxo de calor entre dois objetos que estão em contato.
temperatura crítica (T_c) Temperatura na qual e acima da qual uma substância não pode existir como líquido.
temperatura de congelamento Temperatura na qual um líquido congela. O *ponto de congelamento normal* é a temperatura de congelamento sob pressão de 1 atm.
temperatura de ebulição (1) A temperatura na qual um líquido ferve. (2) A temperatura em que um líquido está em equilíbrio com seu vapor na pressão do ambiente. A vaporização ocorre em todo o líquido, não somente na superfície.
temperatura de fusão Temperatura na qual uma substância funde. O *ponto de fusão normal* é a temperatura de fusão na pressão de 1 atm.
temperatura padrão e pressão padrão (*STP*) 0°C (273,15 K) e 1 atm (101,325 kPa).
tensão superficial (γ) A tendência das moléculas da superfície de um líquido de serem puxadas para o corpo do líquido, resultando em uma superfície macia.
teorema da equipartição A energia média de cada grau de liberdade de uma molécula em uma amostra que está na temperatura T é igual a $\frac{1}{2}kT$ (em que k é a *constante de Boltzmann*).
teoria Coleção de ideias e conceitos usados para explicar uma lei científica.
teoria cinética molecular (TCM) A versão matemática do *modelo cinético* dos gases.
teoria da colisão A teoria das reações bimoleculares elementares em fase gás nas quais as moléculas só podem reagir se colidirem com uma energia cinética mínima característica.
teoria da ligação de valência A descrição da formação de ligações em termos do emparelhamento de spins nos orbitais atômicos de átomos vizinhos.
teoria de Brønsted-Lowry Uma teoria de ácidos e bases que envolve a transferência de um próton de uma espécie para outra. Veja também *ácido de Brønsted* e *base de Brønsted*.
teoria do campo ligante A teoria da ligação em complexos de metais d. Uma versão mais completa da *teoria do campo cristalino*. Veja também *campo cristalino*.
teoria do complexo ativado Veja *teoria do estado de transição*.
teoria do estado de transição Uma teoria das velocidades de reação em que os reagentes formam um complexo ativado.
teoria dos orbitais moleculares Descrição da estrutura molecular em que os elétrons ocupam orbitais que se espalham pela molécula.
terceira lei da termodinâmica As entropias de todos os cristais perfeitos são iguais no zero absoluto de temperatura.
terceiro coeficiente do virial Veja *equação do virial*.
terminação Etapa de uma *reação em cadeia* em que propagadores de cadeia se combinam para formar produtos. *Exemplo*: $Br\cdot + Br\cdot \rightarrow Br_2$

termodinâmica O estudo das transformações da *energia* de uma forma para outra. Veja também *primeira lei da termodinâmica*; *segunda lei da termodinâmica*; *terceira lei da termodinâmica*.

termodinâmica estatística A interpretação das leis da termodinâmica em termos do comportamento de um número elevado de átomos e moléculas.

termoquímica O estudo do calor liberado ou absorvido em uma reação química. Um ramo da termodinâmica.

titulação A análise da composição pela medida do volume de uma solução (titulante) necessário para reagir com um determinado volume de outra solução. Em uma *titulação ácido-base*, um ácido é titulado com uma base. Em uma *titulação redox*, um agente oxidante é titulado com um agente redutor.

titulante Solução de concentração conhecida que é colocada na bureta em uma titulação.

torr (símbolo: Torr) Uma unidade de pressão: 760 Torr = 1 atm exato.

trabalho (w) A energia gasta durante o ato de mover um objeto contra uma força oposta. No *trabalho de expansão*, o sistema se expande contra uma pressão oposta. O *trabalho de não expansão* é um trabalho que não provém da mudança de volume.

traçador (em química nuclear) Um isótopo que pode ser acompanhado de composto a composto durante uma sequência de reações.

trajetória O caminho de uma partícula no qual a posição e o momento linear são especificados em cada instante.

transição Uma mudança de estado. (1) Em termodinâmica, uma mudança de estado físico. (2) Em espectroscopia, uma mudança de estado quântico.

transição com transferência de carga Transição em que um elétron é excitado dos ligantes de um complexo para o átomo de metal ou vice-versa.

transição d-d Transição em que um elétron é excitado de um orbital d para outro.

transição de fase Conversão de uma substância de uma fase para outra. *Exemplos*: vaporização; estanho branco → estanho cinza.

transmutação induzida por nêutrons Conversão de um núcleo em outro pelo impacto de um nêutron. *Exemplo*: $^{58}_{26}Fe + 2\,^{1}_{0}n \rightarrow ^{60}_{27}Co +$.

transmutação nuclear Conversão de um elemento em outro. *Exemplo*: $^{12}_{6}C + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{16}_{8}O + \gamma$.

triboluminescência Luminescência que resulta de choques mecânicos sobre um cristal.

triprótico Veja *ácido* ou *base polipróticos*.

troca de íons Troca de um tipo de íon em solução por outro.

unidade derivada Uma combinação de unidades básicas. *Exemplos*: centímetros cúbicos (cm^3); joules ($kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}$).

unidade repetitiva A combinação de átomos em um polímero que se repete na cadeia.

unidades básicas Unidades de medida do Sistema Internacional (SI), usadas na definição das demais unidades. *Exemplos*: *quilograma* para a massa, *metro* para o comprimento, *segundo* para o tempo, *kelvin* para a temperatura, *ampère* para a corrente elétrica.

universo (em termodinâmica) O sistema e sua vizinhança.

valência O número de ligações que um átomo pode formar.

valência variável Capacidade de um elemento de formar íons com cargas diferentes. *Exemplo*: In^{+} e In^{3+}.

vapor A fase gás de uma substância (especificamente, de uma substância que é um líquido ou sólido na temperatura em questão). Veja também *gás*.

vaporização A formação de um gás ou vapor a partir de um líquido.

velocidade (1) A grandeza da velocidade. A velocidade de mudança de posição. (2) Variação da propriedade dividida pelo intervalo de tempo.

velocidade de reação A velocidade única de uma reação química calculada pela divisão da variação de concentração de uma substância pelo intervalo de tempo em que a variação considerada ocorre, levando em conta o coeficiente estequiométrico da substância. Veja também *velocidade média única de reação*.

velocidade inicial Velocidade no início da reação, quando os produtos estão presentes em concentrações muito baixas e não afetam a velocidade.

velocidade instantânea A inclinação da tangente de um gráfico da concentração contra o tempo.

velocidade média de reação Velocidade de reação calculada pela medida da variação de concentração de um reagente ou produto em um intervalo de tempo finito (logo, a média da variação de velocidade naquele intervalo). Veja também *velocidade média instantânea*.

velocidade média única A velocidade de mudança de concentração de um reagente ou produto dividida por seu coeficiente estequiométrico na equação balanceada. Todas as velocidades médias únicas são registradas como valores positivos. Veja também *velocidade média de reação*.

velocidade quadrática média (v_{rms}) Raiz quadrada do valor médio dos quadrados das velocidades das moléculas em uma amostra.

velocidade relativa média A velocidade média com a qual duas moléculas se aproximam em um gás.

vidro Sólido iônico com estrutura amorfa que se assemelha à de um líquido.

viscosidade Resistência de um fluido (um gás ou um líquido) a fluir: quanto mais alta for a viscosidade, mais lento será o fluxo.

vizinhança A região que está fora de um sistema.

volátil Que tem alta pressão de vapor nas temperaturas ordinárias. Uma substância é geralmente chamada de volátil se o ponto de ebulição for inferior a 100°C.

volatilidade Facilidade com que uma substância vaporiza. Veja também *volátil*.

volt (V) A unidade SI de potencial elétrico. Veja também o Apêndice 1B.

volume (V) A quantidade de espaço que uma amostra ocupa.

volume molar O volume de uma amostra dividido pela quantidade (em mols) de átomos ou moléculas que ela contém.

zeólita Um aluminossilicato microporoso.

zero absoluto ($T = 0$; isto é, 0 na *escala Kelvin*) A temperatura mais baixa possível (−273,15°C).

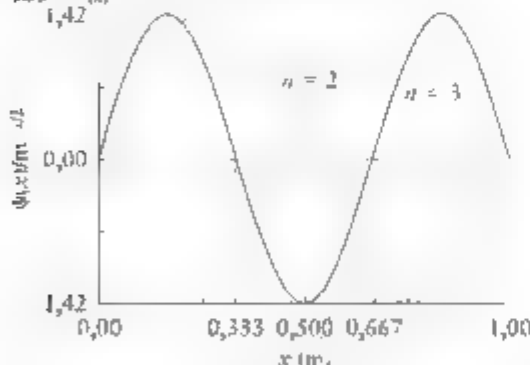
18.5B 27a e 27b são trans.
18.6B (c) é quiral porque o segundo átomo de C liga-se a quatro grupos diferentes.
18.7B (a) tem o ponto de ebulição mais alto porque tem cadeia mais longa do que (b) e, portanto, forças de London mais fortes.
18.8B $CH_3CHClCH_2CH_3$
18.9B 1-etil-3,5-dimetil-2-propil-benzeno

Capítulo 19

19.1B (a) $HCOOCH_2CH_3$; (b) CH_3OH e $CH_3(CH_2)_2COOH$
19.2B C: hibridação sp^2; N: hibridação sp^3
19.3B (a) 3-pentanol; (b) 3-pentanona; (c) etil-metilamina
19.4B (a) $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$;
(b) —$NHCH(CH_3)CO$—$NHCH(CH_3)CO$—
19.5B Os monômeros A e B se alternam; portanto, o copolímero –ABABAB– é um polímero alternado.

M.17 93,0%
M.19 (a) [illegible]; (b) $C_{22}H_{23}O_6$
M.21 As fórmulas empírica e molecular são CHOCl
M.23 [illegible]%
M.25 (a) $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s)$; (b) 671 g; (c) 44,7%

Capítulo 1

1.1 (a) A radiação pode passar por uma folha de metal. (b) Toda a luz (radiação eletromagnética) viaja com a mesma velocidade; a velocidade mais lenta dá suporte ao modelo de partícula. (c) Esta observação dá suporte ao modelo de radiação. (d) Esta observação dá suporte ao modelo de partícula; a radiação eletromagnética não tem massa nem carga.
1.3 micro-ondas < luz visível < radiação ultravioleta < raios X < raios γ
1.5 $8{,}7 \times 10^{14}$ Hz, 340 nm, $5{,}8 \times 10^{-19}$ J, protetor solar; $5{,}0 \times 10^{14}$ Hz, 600 nm, $3{,}3 \times 10^{-19}$ J, leitura; 300 MHz 1 m, 2×10^{-25} J, pipocas de micro-ondas; $1{,}2 \times 10^{17}$ Hz, 2,5 nm, $7{,}9 \times 10^{-17}$ J, radiografia dental de raios X
1.7 (a) 486 nm; (b) série de Balmer; (c) visível, azul
1.9 Para a série de Lyman, o nível mais baixo é $n = 1$; para a série de Balmer, $n = 2$; para a série de Paschen, $n = 3$; para a série de Brackett, $n = 4$.
1.11 30,4 nm
1.13 (a) falso; (b) verdadeiro; (c) falso
1.15 1590 nm
1.17 8,8237 pm
1.19 (a) $3{,}37 \times 10^{-19}$ J; (b) 44,1 J; (c) 203 kJ
1.21 $[illegible]{,}4 \times 10^{20}$ fótons
1.23 (a) $2{,}0 \times 10^{-30}$ m; (b) $1{,}66 \times 10^{-17}$ J; (c) 8,8 nm; (d) raios X/ raios γ
1.25 $1{,}1 \times 10^{-34}$ m
1.27 $3{,}96 \times 10^{4}$ m·s^{-1}
1.29 $1{,}65 \times 10^{5}$ m·s^{-1}
1.31 Sim. Os primeiros três casos de níveis degenerados são:
$n_1 = 1, n_2 = 2$ degenerado com $n_1 = 2, n_2 = 1$;
$n_1 = 1, n_2 = 3$ degenerado com $n_1 = 3, n_2 = 1$;
$n_1 = 2, n_2 = 3$ degenerado com $n_1 = 3, n_2 = 2$.
1.33 (a) $1{,}48 \times 10^{-4}$ m, (b) $6{,}18 \times 10^{-7}$ m
1.35 (a)

(b) um nodo em $x = 0{,}500$ m. (c) dois nodos em $x = 0{,}333$ e $0{,}667$ m. (d) O número de nodos é igual a $n - 1$. (e) $x = 0{,}25$ e $x = 0{,}75$. (f) $x = 0{,}17$, 0,50 e 0,83 m
1.37 (b) não
1.39 0,33
1.41 Com um elétron em cada orbital p, a distribuição de elétrons não é uma função de θ ou ϕ e é, portanto, esfericamente simétrica.
1.43 [illegible]
1.45 (a)

1s

2p

3d

(b) Um nodo é uma região do espaço em que a função de onda ψ passa por 0. (c) O orbital s mais simples tem 0 nodos, o orbital p mais simples tem 1 plano nodal e o orbital d mais simples tem 2 planos nodais. (d) Três planos nodais.
1.47 O orbital p_x tem dois lobos orientados segundo o eixo x, o orbital p_y tem os lobos orientados segundo o eixo y e o orbital p_z, segundo o eixo z.
1.49 (a) 1; (b) 5; (c) 3; (d) 7
1.51 (a) 7; (b) 5; (c) 3; (d) 4
1.53 [illegible]
1.55 [illegible]
1.57 [illegible]
1.59 (a) 5d, 5; (b) 1s, 1; (c) 6f, 7; (d) 2p, 3
1.61 (a) 6; (b) 2; (c) 8; (d) 2
1.63 (a) não pode existir; (b) existe; (c) não pode existir; (d) existe
1.65 (a) $V(r) = \left(\frac{-3e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}\right)$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}}\right)$$

(b) O primeiro termo representa as atrações de Coulomb entre o núcleo e os elétrons, e o segundo termo representa a repulsão de Coulomb entre os pares de elétrons.
1.67 (a) Falso. Z_{ef} é muito afetado pelo número total de elétrons do átomo porque os elétrons dos orbitais de energia mais baixa "blindam" do núcleo os elétrons dos orbitais de energia mais alta. O efeito ocorre porque as repulsões e–e tendem a reduzir a atração dos elétrons pelo núcleo. (b) verdadeiro. (c) falso. Os elétrons são cada vez menos capazes de penetrar no núcleo quando l aumenta. (d) verdadeiro.
1.69 (a) estado excitado; (b) estado excitado; (c) estado excitado; (d) estado fundamental
1.71 (a) permitido; (b) proibido; (c) proibido
1.73 (a) $[Kr]4d^{10}5s^1$; (b) $[He]2s^2$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$; (d) $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$; (e) $[Xe]4f^{14}5d^66s^2$; (f) $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$
1.75 (a) telúrio; (b) vanádio; (c) carbono; (d) tório
1.77 (a) 4p; (b) 4s; (c) 6s; (d) 6s
1.79 (a) 5; (b) 11; [illegible]
1.81 (a) 3; (b) [illegible]
1.83 Ga: $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$, 1; Ge: $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$, 2; As: $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$, 3; Se: $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$, 2; Br: $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$, [illegible]
1.85 [illegible] (d) $(n-1)d^{10}ns^2$
1.87 (a) silício > enxofre > cloro; (b) titânio > cromo > cobalto; (c) mercúrio > cádmio > zinco; (d) bismuto > antimônio > fósforo
1.89 [illegible]
1.91 (a) Ca; (b) Na; (c) Na
1.93 (a) Oxigênio > selênio > telúrio; a energia de ionização geralmente diminui de cima para baixo em um grupo. (b) Ouro > ósmio > tântalo; a energia de ionização geralmente diminui da direita para a esquerda na Tabela Periódica. (c) Chumbo > bário > césio; a energia de ionização diminui da direita para a esquerda na Tabela Periódica.
1.95 (a) flúor; (b) carbono; (c) cloro; (d) lítio
1.97 (a) Efeito do par inerte é o termo usado para descrever o fato de que os elementos pesados do bloco p (Período 5 e maiores) têm tendência a formar íons que têm carga duas unidades a menos do que é esperado na base do número do grupo. (b) Espera-se o efeito do par inerte apenas para os elementos pesados devido à baixa capacidade de blindagem dos elétrons d desses elementos, aumentando a capacidade dos elétrons s de se aproximarem do núcleo e ficarem mais ligados do que o esperado.
1.99 (a) Uma relação diagonal é uma semelhança de propriedades químicas entre um elemento da Tabela Periódica e o elemento que fica um período abaixo e um grupo à direita. (b) Ela é decorrente do tamanho semelhante dos íons resultantes. O elemento do par mais baixo à direita seria geralmente maior porque está em um período mais alto, mas estará em um estado de oxidação mais alto que fará com que ele diminua. (c) Por exemplo, Al^{3+} e Ge^{4+} têm uma relação diagonal, bem como Li^+ e Mg^{2+}

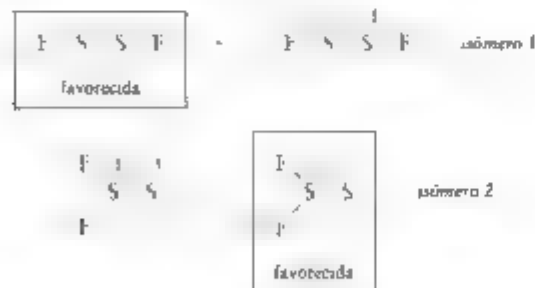
As quatro estruturas com três ligações duplas e a que tem quatro ligações duplas são as mais prováveis estruturas de Lewis de acordo com argumentos de cargas formais porque essas cinco estruturas minimizam as cargas formais. (b) A estrutura com quatro ligações duplas explica melhor essas observações porque as distâncias de ligação seriam todas iguais a 140 pm, somente 4 pm mais curtas do que o valor observado. Entretanto, as quatro estruturas com três ligações também explicam os dados porque, se as ligações duplas estiverem deslocalizadas por ressonância, podemos estimar a ligação média como ¼(170 pm) + ¾(140 pm) = 147,5 pm, somente 3,5 pm mais longas do que o valor observado. (c) +7. A estrutura com todas as ligações simples concorda melhor com este critério. (d) Os métodos (a) e (b) são coerentes, mas o método (c) não. Este resultado é razoável porque os números de oxidação decorrem do uso de ligações iônicas.

2.113 O grupo alquino tem a ligação C–H mais rígida porque a constante de força *k* maior resulta em uma frequência de absorção mais alta.

2.115 Olhe as estruturas de Lewis das moléculas:

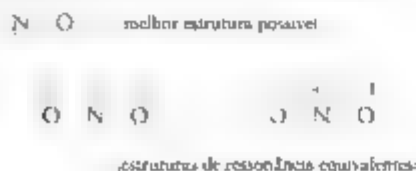
Destas, (a), (c), (d) e (e) podem funcionar como gases estufa.

2.117 (a) um; (b) ozônio

2.119 (a) Elas têm algum caráter de ligação dupla. (b) e (c) As duas estruturas de Lewis para os dois possíveis S_2F_2 são:

Se está ocorrendo ressonância, pode-se esperar que a distância da ligação S–S esteja entre a de uma simples e uma dupla.

2.121 (a) As estruturas de Lewis do NO e do NO_2 são

N O melhor estrutura possível

(estruturas de ressonância equivalentes)

Da Tabela 2.4, a energia de dissociação de ligação média de uma ligação N=O é 630 kJ·mol⁻¹, o que está de acordo com a estrutura de Lewis do NO. A energia de dissociação de cada ligação NO no NO_2 é 469 kJ·mol⁻¹, que está a meio caminho entre a ligação simples N–O e a ligação dupla N=O, o que sugere que o modelo da ressonância do NO_2 é razoável. (b) Uma ligação N–O simples deveria ter comprimento de 149 pm e uma ligação NO dupla, 120 pm (os valores foram obtidos pela soma dos raios covalentes da Figura 2.21). Pela Tabela 2.5, o comprimento de uma ligação tripla N–O pode ser estimado como estando entre 105 e 110 pm. Como a distância de ligação do NO é 115 pm, isto sugere que a ordem de ligação real está entre a de uma ligação dupla e uma tripla.

(e) $N_2O_5(g) + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3(aq)$. Produz-se ácido nítrico.

(f) 7,50 × 10 [illegible] mol [illegible]

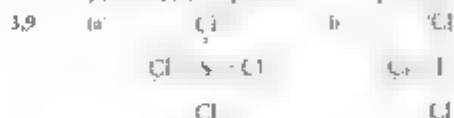
Capítulo 3

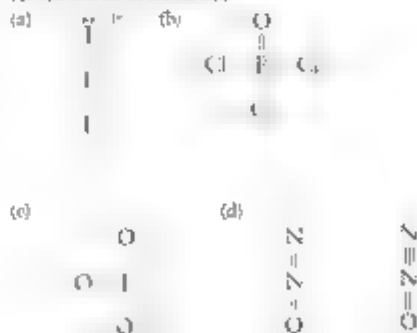
3.1 (a) tem de ter pares isolados; (b) tem de ter pares isolados

3.3 (a) angular; (b) um pouco menor do que 120°

3.5 (a) pirâmide trigonal; (b) todos os ângulos O–S–Cl são iguais; (c) um pouco menor do que 109,5°

3.7 (a) linear; (b) um pouco menor do que 180°

3.9

(a) gangorra, AX_4E; (b) forma de T, AX_3E_2; quadrado plano, AX_4E_2; (d) pirâmide trigonal, AX_3E

3.11 As estruturas de Lewis são

formas de ressonância possíveis.

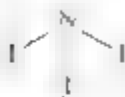
(a) linear, 180°, AX_2E_3; (b) tetraedro, 109,5°, AX_4; (c) pirâmide trigonal, menor do que 109,5°, AX_3E; (d) linear, 180°, AX_2

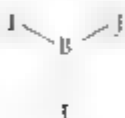
vizinhas. Isto é parcialmente devido ao fato de que as moléculas só têm ligações simples, que permitem a rotação em torno das ligações; logo, as moléculas podem adotar muitas configurações. Na presença de ligações múltiplas, as moléculas ficam mais rígidas.

5.67 O uso de um solvente apolar, como o hexano ou o benzeno, etc., para substituir a água deve levar à formação de micelas inversas.

5.69 Como o benzeno é um solvente isotrópico, sua viscosidade é a mesma em todas as direções. Um solvente que é cristal-líquido, porém, é anisotrópico e sua viscosidade é menor na direção paralela ao eixo maior do que nas direções perpendiculares. Como o metil-benzeno é uma molécula pequena e esferoide, seu movimento de difusão não é grandemente afetado quando o solvente é isotrópico ou anisotrópico.

5.71 (a) pirâmide trigonal, polar, pode participar de interações dipolo-dipolo

N; I, I, I

(b) trigonal plana, não polar, não pode participar de interações dipolo-dipolo

B; I, I, I

5.73 (a) 2,2-dimetil-propano, $8{,}11 \times 10^{3}$ pm^{2}; pentano, $9{,}91 \times 10^{3}$ pm^{2}; (b) pentano; (c) pentano

5.75 $r = \sqrt[3]{(2{,}936 \times 10^{3})M}$; Ne, 170 pm; Ar, 203 pm; Kr, 225 pm; Xe, 239 pm; Rn 246 pm

5.77 11,3 g·cm^{-3}

5.79 (a) +2,36; (b) Ti^{2+} = 64%, Ti^{3+} = 36

5.81 (a) verdadeiro; (b) falso; (c) verdadeiro; (d) falso

5.83 (a) (b)

5.85 (a) 50,2 pm; (b) octaédrico, 75%

5.87 A sílica fundida, também conhecida como quartzo fundido, é predominantemente SiO_2, com poucas impurezas. Esse vidro é o mais refratário, ou seja, ele pode ser usado em temperaturas elevadas. Aparelhagens de quartzo são usadas rotineiramente em reações que devem ser conduzidas em temperaturas acima de 1.000°C. O Vycor, que é 96% SiO_2, pode ser usado em temperaturas da ordem de 900°C, enquanto o vidro normal de borossilicato só pode ser usado até temperaturas de cerca de 550°C. Isto se deve ao fato de que os vidros fundem em temperaturas mais baixas quando a percentagem de outros materiais diferentes de SiO_2 aumenta. Os vidros de borossilicatos (Pyrex ou Kimax) são comumente usados porque seus pontos de amolecimento mais baixos permitem que eles sejam moldados mais facilmente e transformados nos diferentes tipos de objetos de vidro, como balões, béqueres e outros aparelhos de laboratório e fábricas.

5.89 38,1 g

5.91 MA

5.93 35%

5.95 (a) 48% (b) A percentagem de espaços vazios na célula unitária fcc é 26%.

5.97

H + H → H—H; o ângulo de ligação é 180°, aproximadamente

5.99 (a) Aumenta a condutividade elétrica da grafita. (b) O ângulo do feixe de raios X se reduz.

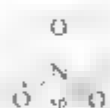
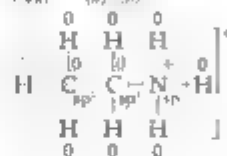
5.101 As camadas da rede cristalina que produzem difração construtiva dos raios X são paralelas. Primeiro desenhe linhas perpendiculares ao ponto de interseção dos raios X (que estão mais acima) com o plano do cristal até os raios X (que estão mais abaixo) para os raios incidentes e para os raios difratados. Os raios X estão em fase e são paralelos no ponto A. Se queremos que continuem paralelos e em fase quando saírem do cristal, eles devem estar em fase quando atingirem o ponto C. Para isso acontecer, a distância extra percorrida pelo segundo feixe de raios X em relação ao primeiro feixe deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. A distância extra percorrida, A → B → C, é igual a 2x. Podemos ver no diagrama que o ângulo A–D–B deve ser igual a θ. A soma dos ângulos θ e α é 90°, igual à soma dos ângulos α e A–D–B. Podemos, então, escrever $\text{sen}\,\theta = \frac{x}{d}$ e $x = d\,\text{sen}\,\theta$. A distância total percorrida é $2x = 2d\,\text{sen}\,\theta$.

Logo, para que os raios X estejam em fase ao saírem do cristal, $2d\,\text{sen}\,\theta$ deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

5.103 5,074

5.105 633 K

5.107 (a), (b)

$[CH_3CH_2NH_3]^{+}$ (C sp^3, C sp^3, N sp^3); NO_3^- (N sp^2)

(c) O ânion NO_3^- (N +5) pode ir a um estado de oxidação mais baixo por um agente redutor. (d) $CH_3CH_2NH_2 + HNO_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_3^+ NO_3^-$ (ácido-base). (e) Rendimento teórico = 0,0600 mol de HNO_3; rendimento percentual = 63,2%. As forças que mantêm EAN juntos no sólido incluem forças íon-íon, ligação hidrogênio e de London. NaCl e NaBr só têm forças íon-íon e de London para mantê-los no cristal (não há envolvimento de ligações hidrogênio). Entretanto, as forças íon-íon de NaCl e NaBr são muito mais fortes do que as de EAN devido ao menor tamanho dos íons de NaCl e NaBr. Quando o tamanho do íon aumenta, a distância entre os íons também aumenta, com diminuição das forças íon-íon. Com isso, o ponto de fusão diminui.

Capítulo 6

6.1 $4{,}47 \times 10^{-19}$ J

6.3 0,9705

6.5 A impureza principal é carbono. Ele é removido pela oxidação a CO_2, seguida pela captura por uma base para formar um resíduo vítreo.

6.7 As ligas são, em geral, (1) mais duras e quebradiças, e (2) piores condutores de eletricidade do que os metais de que são feitas.

6.9 (a) A liga é, sem dúvida, intersticial porque o raio atômico do nitrogênio é muito menor (74 pm versus 124 pm) do que o do ferro. A regra prática a lembrar é que o raio do átomo de soluto deve ser inferior a 60% do raio do átomo de solvente para que se forme uma liga intersticial. Este critério é obedecido aqui. (b) Espera-se que a nitrificação torne o ferro mais duro e mais forte, com condutividade elétrica inferior.

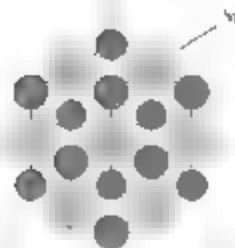
6.11 (a) 2,8 Cu por Ni; (b) 5 Sn, 1,2 Sb, 1 Cu

6.13 No diamante, o carbono tem hibridação sp^3 e forma uma estrutura tridimensional tetraédrica, extremamente rígida. Na grafita, o carbono tem hibridação sp^2 e ela é plana.

Sua aplicação como lubrificante vem do fato de que as folhas bidimensionais podem deslizar umas em relação às outras, reduzindo, assim, a fricção. Na grafita, os elétrons dos orbitais p podem mover-se de um carbono para outro, o que resulta em alta condutividade elétrica. No diamante, todos os elétrons estão localizados em ligações σ C–C formadas por orbitais sp^3; logo, o diamante é mau condutor de eletricidade.

6.15 (a) $1,1 \times 10^{19}$ C átomos; (b) 18 mmol

6.17 Devido à grande capacidade de polarização do íon Mg^{2+}, que é menor, sobre o íon carbonato, espera-se que o $MgCO_3$ seja menos estável do que o $CaCO_3$. Portanto, espera-se que o óxido formado seja MgO e que o carbonato seja $CaCO_3$. Além disso, para $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$, $\Delta G°$ é igual a cerca de +50 kJ e, para $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta G°$ é cerca de +130 kJ (calculado com os dados do Apêndice 2A). Assim, a formação de MgO é favorecida termodinamicamente sobre a formação de CaO.

6.19 (a) A camada superior da célula unitária da moissanita é

(b) Embora um átomo de Si seja mais pesado do que um átomo de C, ele é maior. Isso provoca mais espaço entre os átomos de C e de Si durante o processo de empacotamento, o que torna a moissanita menos densa do que o diamante.

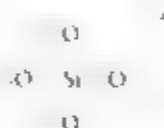
6.21 (a) hexagonal; (b) íons carbonato, 6; $CaCO_3$, 4

6.23 15,4 cm^3

6.25

O

:O Si O

O

Cargas formais: Si = 0, O = −1; números de oxidação: Si = +4, O = −2; esta é uma estrutura VSEPR AX_4; portanto, a forma é a de um tetraedro.

6.27 (a) O íon $Si_2O_7^{6-}$ é formado por dois íons tetraédricos SiO_4^{4-}, com um átomo de O comum. Este é o único caso em que um átomo de O é compartilhado. Os piroxenos, por exemplo, jade, $NaAl(SiO_3)_2$, são formados por cadeias de unidades SiO_4 em que dois átomos de O são compartilhados por unidades vizinhas. A unidade repetida tem fórmula SiO_3^{2-}

6.29 +4

6.31 930 g

6.33 Os fluoretos iônicos reagem com água para liberar HF, que, então, ataca o vidro. Garrafas de vidro que contêm fluoretos de metal tornam-se quebradiças e podem se desintegrar com o tempo.

6.35 Os íons de ferro dão uma cor vermelho-escura à argila, o que não é desejável para a fabricação de chícaras finas; a cor branca é, esteticamente, mais agradável.

6.37 (a) +5; (b) +4

6.39 A condutividade de um semicondutor aumenta com a temperatura porque um número maior de elétrons é promovido à banda de condução, enquanto a condutividade de um metal diminui com a temperatura porque o aumento da vibração dos átomos diminui a migração dos elétrons.

6.41 0,27 Ω

6.43 $n = 1,8 \times 10^{6}$

6.45 (a) In e Ga; (b) P e Sb

6.47 $YBa_2Cu_3O_7$

6.49 Na fluorescência, a luz absorvida pelas moléculas é emitida imediatamente, enquanto na fosforescência as moléculas permanecem em um estado excitado por algum tempo antes da emissão da luz absorvida. Em ambos os fenômenos, a energia do fóton emitido é menor do que a do fóton absorvido (os fótons emitidos têm comprimento de onda maiores).

6.51 Os corantes fluorescentes permitem a detecção de concentrações muito menores de biomoléculas do que outros métodos normalmente usados.

6.53 Sc, V, Fe, Ni, Zr, Mo, Ru, Lu, Ta, Re, Ir, Au, Ti, Mn, Co, Y, Nb, Tc, Rh, Hf, W, Os, Pt

6.55 O composto é ferromagnético abaixo de T_C porque a magnetização é maior. Acima da temperatura de Curie, o composto é paramagnético com spins orientados ao acaso, mas abaixo dessa temperatura os spins se alinham e a magnetização aumenta.

6.57 O método "de cima para baixo" de fabricação de nanomateriais refere-se à montagem física das partículas na forma desejada; o método "de baixo para cima" emprega interações intermoleculares específicas para fazer os nanomateriais se montarem a si mesmos.

6.59 amarelo, 726,9 pm

6.61 290 nm

6.63 $E_{111} = \frac{3h^2}{8m_eL^2}$; $E_{211} = \frac{6h^2}{8m_eL^2}$; $E_{221} = \frac{9h^2}{8m_eL^2}$. Os níveis 211, 121 e 112 são degenerados, isto é, $E_{211} = E_{121} = E_{112}$. Os níveis 221, 122 e 212 são degenerados, isto é, $E_{221} = E_{122} = E_{212}$

6.65 $SiC(s) + 2NaOH(l) + 2O_2(g) \longrightarrow Na_2SiO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

6.67 [illegible] kg

6.69 Quando os semicondutores estão em temperaturas muito baixas, a banda de valência fica completamente ocupada e a banda de condução fica vazia; portanto, a condutividade é baixa. Quando a temperatura aumenta, no vácuo, alguns elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, o que provoca o aumento da condutividade. Entretanto, quando semicondutores são aquecidos em oxigênio, ocorre quimissorção e os átomos de oxigênio da superfície vão reter elétrons, formando íons negativos de oxigênio que reduzem a condutividade elétrica.

6.71 O gráfico (a) foi obtido com um corante orgânico, e o gráfico (b) com uma suspensão de pontos quânticos. No caso da solução de um corante orgânico, como as moléculas de corante têm o mesmo tamanho e os níveis quânticos (n) são bem definidos, um espectro de absorção característico é observado. No caso da suspensão de pontos quânticos, devido à variação do diâmetro dos pontos quânticos e aos níveis de transição variáveis, a separação entre os níveis de energia mudará (como $1/r^2$). Portanto, o comprimento de onda da excitação também variará. Além disso, como o tamanho dos pontos quânticos varia muito pouco, um espectro de absorção contínuo é normalmente observado.

6.73 (a) C: sp^2, B: sp^2, N: sp^2; (b) 10; (c) No C_{60} os átomos de carbono estão em hibridação sp^2 e são quase planos. A curvatura da molécula, porém, introduz alguma tensão nos átomos de carbono e existe a tendência de alguns átomos de carbono passarem à hibridação sp^3. Entretanto, se todos os átomos de carbono passassem à hibridação sp^3, isso introduziria muito mais tensão na gaiola de carbonos, e assim, após um certo ponto, a adição de hidrogênio fica desfavorável. (d) A estrutura esférica requer a formação de anéis de cinco átomos. O nitreto de boro não pode formar esses anéis porque isso exigiria ligações boro-boro ou nitrogênio-nitrogênio, de alta energia. (e) 3,491 $g \cdot cm^{-3}$ (f) cúbica

Capítulo 7

7.1 (a) isolado; (b) fechado; (c) isolado; (d) aberto; (e) fechado; (f) aberto.

7.3 (a) 28 J; (b) positivo

7.5 864 k

7.7 (a) contra; (b) $4,90 \times 10^{2}$ J

7.9 5500 kJ

7.11 1626 kJ

7.13 (a) verdadeiro, se nenhum trabalho for feito; (b) sempre verdadeiro; (c) sempre falso; (d) só é verdadeiro se $w = 0$ (neste caso, $\Delta U = q = 0$); (e) sempre verdadeiro

7.15 (a) absorvido; no sistema, q é positivo, w é positivo; (b) liberado; no sistema, q é negativo, w é positivo

7.17 (a) $1,4 \times 10^{2}$ kJ; (b) 90%

7.19 79°C

7.21 14,8 kJ·(°C)

7.23 (a) −226 J; (b) −326 J

7.25 NO_2. A capacidade calorífica aumenta com a complexidade molecular – como existem mais átomos na molécula, existem mais vibrações das ligações que podem armazenar energia

8.17 (a) $-22,0\ J\cdot K^{-1}$; (b) $154\ J\cdot K^{-1}$

8.19 (a) 290 K. (b) 293,9 K. (c) Acordo razoável. (d) Porque a entalpia e a entropia de vaporização são ligeiramente diferentes dos valores calculados em 298 K, já que o ponto de ebulição do etanal não é 298 K.

8.21 (a) 253 K. (b) 248 K, que está em boa concordância. O valor 85 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ é um valor médio da entropia de vaporização de líquidos orgânicos e, portanto, deve-se esperar desvios quando se usa este valor médio para um determinado líquido.

8.23 (a) $30\ kJ\cdot mol^{-1}$; (b) [illegible] $J\cdot K^{-1}$

8.25 COF_2, COF_2 e BF_3 são moléculas trigonais planas, mas seria possível a molécula estar desordenada, com os átomos de flúor e oxigênio ocupando os mesmos locais. Como os grupos ligados ao boro são idênticos, esse grau de desordem não é possível.

8.27 $14,9\ J\cdot K^{-1}$

8.29 (a) HBr(g); (b) $NH_3(g)$; (c) [illegible]; (d) 1,0 mol Ar(g) a [illegible]

8.31 C(s, diamante) < $H_2O(s)$ < $H_2O(l)$ < $H_2O(g)$. É fácil ordenar H_2O em suas várias fases, porque a entropia aumenta indo de um sólido para um líquido e, depois, para um gás. A questão principal é onde colocar C(s, diamante). O importante é saber se C(s, diamante) tem entropia maior ou menor do que $H_2O(s)$, porque esperaríamos, automaticamente, que C(s, diamante) tenha menos entropia do que qualquer líquido. A água é uma substância molecular, mantida na fase sólida por ligações hidrogênio fracas, mas no C(s, diamante) o carbono fica preso mais rigidamente e tem menos entropia.

8.33 (a) Espera-se que o iodo tenha entropia maior devido à maior massa e, em consequência, ao maior número de partículas fundamentais. (b) Quando olhamos as duas estruturas, fica claro que a cadeia do 1-penteno é mais flexível do que a do ciclo-pentano, comparativamente rígido. Podemos predizer que o 1-penteno tem a entropia maior. (c) Eteno (ou etileno), porque é um gás e o polietileno é um sólido; logo, esperaríamos, automaticamente, que o eteno tenha maior entropia. Também, para a mesma massa, uma amostra de eteno será composta de muitas moléculas pequenas, enquanto o polietileno será formado por um número menor de moléculas maiores.

8.35 (a) diminui; (b) aumenta; (c) diminui

8.37 $\Delta S_B < \Delta S_C < \Delta S_A$. A variação de entropia é maior no recipiente A do que nos recipientes B e C devido ao maior número de partículas. A variação de entropia no recipiente C é maior do que no recipiente B devido à desordem do movimento vibracional das moléculas que estão no recipiente C.

8.39 (a) $-163,34\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; a variação de entropia é negativa porque 1 mol de um líquido forma-se a partir de 1,5 mol de gás. (b) $-86,5\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; a entropia é negativa porque o número de mols de gás diminuiu 0,5. (c) $160,6\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; a entropia é positiva porque o número de moléculas de gás aumentou 1. (d) $-36,8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; os quatro mols de produtos sólidos têm mais ordem do que os quatro mols de reagentes sólidos.

8.41 [illegible] e, portanto, $\Delta S = \int$ [illegible]

[illegible] $+ bT + c/T^2$, então

$\Delta S = \int$ [illegible]

[illegible]

ΔS verdadeiro para aquecer a grafita de 298 K até 400 K é

[illegible]

$+ (0,00477\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})(400\ K - 298\ K)$

$-\frac{(-8,54 \times 10^5\ J\cdot K\cdot mol^{-1})}{2}\left(\frac{1}{(400\ K)^2} - \frac{1}{(298\ K)^2}\right)$

[illegible],31 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

Se supusermos que a capacidade calorífica é constante na temperatura média de 350 K,

$C_{P,m} = 16,86\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} + (0,00477\ J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1})(350\ K) + \frac{(-8,54 \times 10^5\ J\cdot K\cdot mol^{-1})}{(350\ K)^2} = 11,6\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

e

ΔS [illegible] $\frac{400\ K}{298\ K}$

[illegible],41 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

A não integração da capacidade calorífica leva a um erro de cerca de 3% em ΔS.

8.43 $11[illegible]\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

8.45 $\Delta S_C = 11,9\ J\cdot K^{-1}$, $\Delta S_B = 11,1\ J\cdot K^{-1}$, ΔS_{tot} [illegible]

8.47 (a) $\Delta S_{tot} = -73\ J\cdot K^{-1}$, $\Delta S_{viz} = 73\ J\cdot K^{-1}$ [illegible] $29,0\ J\cdot K^{-1}$, $\Delta S_{viz} = 29,0\ J\cdot K^{-1}$ [illegible] $\Delta S_{viz} = -29,0\ J\cdot K^{-1}$

8.49 (a) $\Delta S_{viz} = 0$, logo ΔS [illegible]

(b) $\Delta S = +3,84\ J\cdot K^{-1}$, $\Delta S_{viz} = 0$, [illegible]

8.51 Mudanças espontâneas significam que $\Delta S_{tot} > 0$. Uma mudança de vapor a líquido é uma condensação e libera calor. Entretanto, como o diagrama está [illegible] a temperatura do sistema não muda. Portanto, o calor liberado deve ter deixado o sistema para a vizinhança. Como o calor flui do quente para o frio, a temperatura da vizinhança (T_{viz}), deve ser inferior à do sistema (T_{sis}), e como

ΔS [illegible]

8.53 As reações exotérmicas tendem a ser espontâneas porque provocam o aumento da entropia da vizinhança. [illegible] $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S$, fica claro que se ΔH é grande e negativo em comparação com ΔS_r, então a reação será, em geral, espontânea.

8.55 (a) $\Delta H_r° = -235,8\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -133,17\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = -195,8\ kJ\cdot mol^{-1}$; (b) $\Delta H_r° = 11,5\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -149,7\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = 56,2\ kJ\cdot mol^{-1}$; (c) $\Delta H_r° = -57,20\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -175,83\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = -4,73\ kJ\cdot mol^{-1}$

8.57 (a) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$; $\Delta H_r° = -46,11\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -99,38\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r°$ [illegible]

(b) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$; $\Delta H_r° = -241,82\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -44,42\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = -228,58\ kJ\cdot mol^{-1}$

(c) C(s, grafita) $+ \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$; $\Delta H_r° = -110,53\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = 89,36\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = -137,2\ kJ\cdot mol^{-1}$

(d) $\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$; $\Delta H_r° = 33,18\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -60,89\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = 51,33\ kJ\cdot mol^{-1}$

8.59 (a) $-141,74\ kJ\cdot mol^{-1}$, espontâneo; (b) $130,41\ kJ\cdot mol^{-1}$, não é espontâneo, (c) $-10.590,9\ kJ\cdot mol^{-1}$, espontâneo

8.61 (a) e (b) são estáveis

8.63 (a) $PCl_3(g)$

8.65 (a) $\Delta H_r° = -196,0\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = 125,8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = -233,56\ kJ\cdot mol^{-1}$; (b) $\Delta H_r° = -748,66\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_r° = 14,6\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_r° = -71[illegible],02\ kJ\cdot mol^{-1}$

8.67 (a) $\Delta G_r° = -91,42\ kJ\cdot mol^{-1}$, espontâneo abaixo de 612,9 K; (b) $\Delta G_r° = -283,7\ kJ\cdot mol^{-1}$, espontâneo em todas as temperaturas; (c) $\Delta G_r° = +3,082\ kJ\cdot mol^{-1}$, não é espontâneo em todas as temperaturas.

8.69 A reação A é espontânea. A reação B não é espontânea em nenhuma temperatura.

8.71 21,6 mol

8.73 (a) 1-propanol; (b) não

8.75 (a) $\Delta G° < 0$; (b) $\Delta H°$, incapaz de dizer; (c) ΔS, incapaz de dizer; (d) $\Delta S_{total} > 0$

8.77 Maior; o composto cis terá 12 orientações diferentes e o composto trans, apenas 3.

moleculares). Como a massa de cada composto está na mesma quantidade de solvente nas soluções, o composto de menor massa molar terá o maior número de mols e, portanto, o maior ΔT (porque o composto com o maior número de mols terá o maior número de partículas). Como o composto A fez com que a água congelasse em temperatura mais baixa do que o composto B, ele deve ter a menor massa molar e, portanto o composto B tem a maior massa molar.

9.61 −0,20°C

9.63 (a) 0,24 atm; (b) 48 atm; (c) 0,72 atm

9.65 (a) 1,0 mol·L⁻¹; (b) 24 atm

9.67 $2,0 \times 10^3$ g·mol⁻¹

9.69 $5,8 \times 10^3$ g·mol⁻¹

9.71 (a) 1,2 atm; (b) 0,048 atm; (c) $8,3 \times 10^{-5}$ atm

9.73 $2,5 \times 10^5$ g·mol⁻¹

9.75 (a) P [illegible]

(b) $P = 43,0$ Torr, $x_{benzeno} = 0,469$, $x_{tolueno} = 0,531$

9.77 63 g

9.79 A lei de Raoult se aplica à pressão de vapor da mistura; logo, um desvio positivo significa que a pressão de vapor é mais alta do que o esperado para uma solução ideal. Um desvio negativo significa que a pressão de vapor é mais baixa do que o esperado para uma solução ideal. Um desvio negativo ocorre quando a interação entre as moléculas diferentes é mais forte do que as interações entre as moléculas do mesmo tipo. (a) No caso de metanol e etanol, espera-se que os tipos de atração [illegible] da mistura sejam semelhantes aos dos líquidos puros, logo, a solução deve ser ideal. (b) No caso de HF e H_2O, a possibilidade de ligações hidrogênio intermoleculares entre a água e o HF sugere que um desvio negativo deve ser esperado, o que é o caso. HF e H_2O formam um azeótropo que ferve em 111°C, uma temperatura superior ao ponto de ebulição do HF (19,4°C) e da água. (c) Como o hexano é apolar e a água é polar e forma ligações hidrogênio, devemos esperar que a mistura dos dois tenha um desvio positivo (as interações entre as moléculas diferentes seriam mais fracas do que as forças intermoleculares entre as moléculas do mesmo tipo). O hexano e a água formam um azeótropo que ferve em 61,6°C, uma temperatura inferior aos pontos de ebulição do hexano e da água.

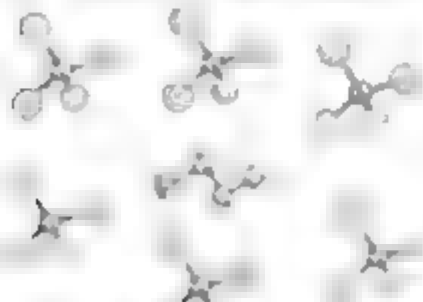
9.81 Uma *espuma* é um coloide formado pela suspensão de um gás em uma matriz sólida ou líquida e um *sol* é uma suspensão de um sólido em um líquido. Alguns exemplos de espumas são espuma de borracha e espuma de sabão; exemplos de sóis são tinta e maionese.

9.83 Os coloides refletem ou espalham a luz, o que não acontece com as soluções verdadeiras (o que é conhecido como efeito Tyndall).

9.85 A água é uma molécula polar que se orienta de modo diferente em torno de cátions e ânions, alinhando o dipolo de modo que a interação seja a mais favorável possível.

9.87 (a) mais forte; (b) baixo; (c) alto; (d) mais fraco; (e) fraco, baixo; (f) baixo; (g) forte, alto

9.89 (a, b) A viscosidade e a tensão superficial diminuem quando a temperatura aumenta. Em temperaturas altas, as moléculas afastam-se facilmente de seus vizinhos, porque a energia cinética aumenta. (c, d) A velocidade de evaporação e a pressão de vapor aumentam quando a temperatura sobe, porque a energia cinética das moléculas aumenta com a temperatura e as moléculas têm maior probabilidade de passar para a fase gás.

9.91 (a) O butano dissolve em tetraclorometano.

(b) O cloreto de cálcio dissolve em água.

9.93 (a) 78,5%; (b) parte do vapor de água do ar condensa como orvalho ou neblina.

9.95 (a) Se a $massa_{soluto}$ parece maior, M_{soluto} parece maior do que a massa molar verdadeira, porque $massa_{soluto}$ ocorre no numerador, acima. Além disso, o ΔT medido será menor, porque menos soluto se dissolverá, o que tem o mesmo efeito de aumentar o M_{soluto} aparente. (b) Como a verdadeira $massa_{solvente} = d \times V$, se $d_{solvente}$ é inferior a 1,00 g·cm⁻³, então a verdadeira $massa_{solvente}$ será menor do que a massa pretendida. M_{soluto} é inversamente proporcional à $massa_{solvente}$; logo, uma $massa_{solvente}$ artificialmente alta levará a um M_{soluto} artificialmente baixo. (c) Se o ponto de congelamento verdadeiro é mais alto do que o ponto de congelamento registrado, ΔT verdadeiro < ΔT pretendido, ou ΔT pretendido > ΔT verdadeiro, e M_{soluto} parece menor do que M_{soluto} verdadeiro, porque ΔT está no denominador. (d) Se nem todo o soluto se dissolve, a $massa_{soluto}$ verdadeira < $massa_{soluto}$ pretendida, ou $massa_{soluto}$ pretendida > $massa_{soluto}$ verdadeira, e M_{soluto} parece maior do que o verdadeiro M_{soluto}, porque $massa_{soluto}$ está no numerador.

9.97 A água a que Coleridge se refere era a do mar. Devido à osmose, as bordas encolhem (a água migra das células da madeira para a água salgada). Você não pode beber água do mar: a osmose faria com que a água fluísse das células do corpo para a solução vizinha, rica em sal, e elas [illegible].

9.99 (a) $4,8 \times 10^3$ g·mol⁻¹; (b) $3,9 \times 10^{-4}$°C. (c) A variação do ponto de congelamento é muito pequena para ser medida com exatidão; logo, a pressão osmótica seria o método preferido para medir a massa molecular.

9.101 76 g·mol⁻¹

9.103 (a)

[illegible] $+ \dfrac{113,0\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}{8,314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

(b) A relação a lançar em gráfico é ln P versus $\frac{1}{T}$, que deve ser uma reta de inclinação $-\frac{\Delta H^{\circ}}{R}$ e cujo intercepto é $\frac{\Delta S^{\circ}}{R}$. A pressão deve estar em atm nesta relação, a condição de estado padrão. (c) 30 Torr. (d) 338,1 K.

9.105 (a) 56,9 g·mol⁻¹. Esta massa molar de ácido acético medida experimentalmente é menor do que a massa molecular conhecida (60,6 g·mol⁻¹), o que indica que o ácido dissocia em solução com $i > 1$. (b) 116 [illegible] esperados, o que indica dimerização significativa em solução, com $i <$ 1 [illegible] acético não estão completamente dissolvidas em benzeno ou, então, que as moléculas estão se agregando em solução.

9.107 (a) $y = -3358,7x + 12,247$; (b) 28 kJ·mol⁻¹; (c) $1,0 \times 10^2$ J·K⁻¹·mol⁻¹; (d) $2,7 \times 10^2$ K; (e) $2,1 \times 10^2$ K

9.109 As temperaturas críticas são: CH_4, −82,1°C; C_2H_6, 32,2°C; C_3H_8, 96,8°C; C_4H_{10}, 152°C. As temperaturas críticas aumentam quando a massa cresce, mostrando a influência das forças de London mais fortes.

9.111 (a) 195 Torr no balão A, 222 Torr no balão B. (b) $x_{acetona,gás}$ = [illegible] mostra desvio negativo da lei de Raoult. Isso significa que as moléculas de acetona e clorofórmio se atraem mutuamente um pouco mais do que as moléculas do mesmo tipo. Nessas circunstâncias, a pressão de vapor é menor do que o esperado para o comportamento ideal e dará origem a um azeótropo de máxima. A composição da fase gás também será ligeiramente diferente da calculada pelo estado ideal, mas se a acetona ou o clorofórmio são mais ricos na fase gás, isso dependerá de que lado da composição

do azeótropo está a solução. Como não sabemos a composição do azeótropo, não podemos saber como os valores vão variar.

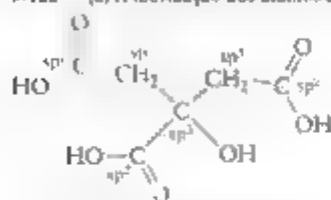
9.113 A pressão de vapor é mais sensível se ΔH_{vap} é pequeno. O fato de ΔH_{vap} ser pequeno indica que pouca energia é suficiente para volatilizar a amostra, ou seja, as forças intermoleculares são fracas. Logo, espera-se que a razão P_2/P_1 na equação de Clausius-Clapeyron seja maior.

9.115 0,32 mg A

9.117 27,3 g

9.119 18,5 L

9.121 As cadeias apolares do surfactante e do pentanol interagem para formar uma região hidrofóbica, com as cabeças das duas moléculas apontando para fora dessa região na direção da solução de água. Para impedir que as cabeças das moléculas mais curtas de pentanol terminem na região hidrofóbica, a estrutura em camadas deve incluir uma região rica em água, uma camada de surfactante (com as cabeças apontando para a água), uma camada de pentanol (com as caudas apontando para as caudas hidrofóbicas do surfactante), e outra camada rica em água.

9.123 (a) A hibridação dos átomos de carbono no ácido cítrico é

(b) sim; (c) sólidos; (d) 0,3 [illegible]; (e) 2 × 10 [illegible]; (f) [illegible] g

Capítulo 10

10.1 (a) Falso, o equilíbrio é dinâmico. No equilíbrio, a concentração de reagentes e produtos não muda, mas a reação continua em ambas as direções. (b) Falso. No equilíbrio, as reações são afetadas pela presença de reagentes e produtos. (c) Falso. O valor da constante de equilíbrio não é afetado pelas quantidades de reagentes ou produtos adicionados, se a temperatura permanecer constante. (d) Verdadeiro.

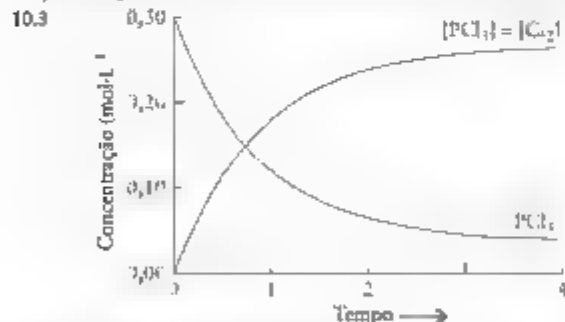
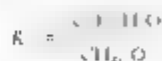
10.3

10.5 (a) balão 3; (b) 54,5%; (c) 0,259

10.7 (a) $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

$K_c =$ [illegible]

(b) $I_2(g) + 5\,F_2(g) \rightleftharpoons 2\,IF_5(g)$ $K_c =$ [illegible]

(c) $2\,NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,FNO_2(g)$; $K_c = \dfrac{[FNO_2]^2}{[F_2][NO_2]^2}$

10.9 (a) Como o volume é o mesmo, o número de mols de O_2 é maior no segundo experimento. (b) Como K_c é uma constante e o denominador é maior no segundo caso, o numerador também tem de ser maior; logo, a concentração de O_3 é maior no segundo caso. (c) Embora $[O_3]^2/[O_2]^3$ seja o mesmo, $[O_3]/[O_2]$ será diferente, resultado que se pode confirmar resolvendo para K_c nos dois casos. (d) Como K_c é uma constante, $[O_3]^2/[O_2]^3$ é igual. (e) Como $[O_3]^2/[O_2]^3$ é igual, seu inverso tem de ser igual.

10.11 48,8 para o caso 1 e 48,9 para os casos 2 e 3

10.13 (a) [illegible]; (b) $[H_3PO_4]^2$ [illegible]; (c) [illegible]

10.15 (a) $8,3 \times 10^{[illegible]}$ kJ·mol⁻¹ (b) Como ΔG é positivo, a reação de produção de I_2 é espontânea.

10.17 (a) −27 kJ·mol⁻¹; (b) forma produtos

10.19 (a) $1 \times 10^{[illegible]}$; (b) $1 \times 10^{[illegible]}$; (c) $1 \times 10^{[illegible]}$

10.21 (a) −19 kJ·mol⁻¹; (b) 68 kJ·mol⁻¹

10.23 forma reagentes

10.25 [illegible]$,5 \times 10^{[illegible]}$

10.27 $2,1 \times 10^{[illegible]}$ mol·L

10.29 5,4 bar

10.31 (a) 0,30; (b) não; (c) forma produtos

10.33 (a) 6,9; (b) sim

10.35 (a) $4,3 \times 10^{[illegible]}$; (b) 1,87

10.37 (a) 0,024; (b) 6,4; (c) $1,7 \times 10^{[illegible]}$

10.39 [illegible]

10.41 [illegible]

10.43 (c) $K =$ [illegible]

10.45 (a) $[Cl] = 1,1 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹; $[Cl_2] = 0,0010$ mol·L⁻¹ (b) $[F] = 3,2 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹; $[F_2] = 8 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹; (c) cloro

10.47 (a) $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,0$[illegible]0 mol·L⁻¹; $[PCl_5] = 0,009$ mol·L⁻¹; (b) 53%

10.49 $[NH_3] = 0,200$ mol·L⁻¹; $[H_2S] = 8 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹

10.51 $[NO] = 3,6 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹. As concentrações de N_2 e O_2 permanecem essencialmente as mesmas, 0,114 mol·L⁻¹

10.53 [illegible]

10.55 $[CO_2] = 8,6 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹; $[CO] = 4,9 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹; $[O_2] = 4,6 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹

10.57 1,4 mol·L⁻¹

10.59 3,88

10.61 $[SO_2] = 0,0011$ mol·L⁻¹; $[NO_2] = 0,02$[illegible] mol·L⁻¹; $[NO] = 0,0389$ mol·L⁻¹; $[SO_3] = 0,0489$ mol·L⁻¹

10.63 (a) não; (b) formam produtos; (c) $[PCl_5] = 3,07$ mol·L⁻¹, $[PCl_3] = 5,93$ mol·L⁻¹, $[Cl_2] = 0,93$ mol·L⁻¹

10.65 $P_{HCl} = 0,22$ bar; $P_{H_2} = P_{Cl_2} = 3,9 \times 10^{[illegible]}$ bar

10.67 (a) diminui; (b) $[CO]$ 0,156 mol·L⁻¹, $[H_2]$ 0,155 mol·L⁻¹, $[CH_3OH] = 2,6 \times 10^{[illegible]}$ mol·L⁻¹

10.69 $9,7 \times 10^{[illegible]}$ L

10.71 (a) diminui; (b) diminui; (c) aumenta; (d) não se altera

10.73 (a) diminui; (b) aumenta; (c) aumenta; (d) aumenta; (e) não se altera; (f) diminui; (g) diminui

10.75 (a) reagentes; (b) reagentes; (c) reagentes; (d) não há alteração; (e) reagentes

10.77 (a) aumenta; (b) não

10.79 (a) produtos; (b) produtos; (c) reagentes; (d) reagentes

10.81 [illegible]

10.83 [illegible] 0,364 mol·L⁻¹; $[H_2O] = 0,330$ mol·L⁻¹

10.85 Não, menos amônia se formará em 700. K.

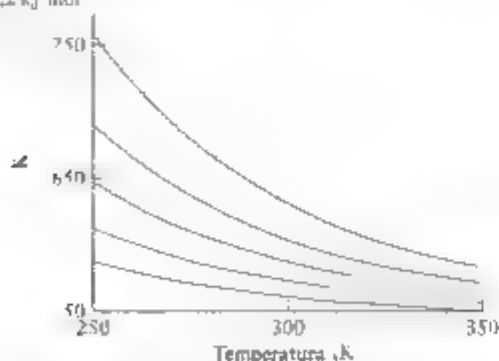
10.87 Não, a reação prossegue para formar mais produtos.

10.89 (a) Em 298 K, $K = 1 \times 10^{[illegible]}$; em 423 K, $K = 1 \times 10^{[illegible]}$. (b) Em 298 K, $K = 7,8 \times 10^{[illegible]}$; em 423 K, $K =$ [illegible]

10.91 [illegible]

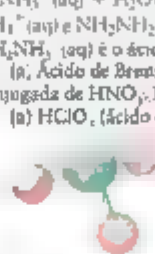
10.93 O aumento da temperatura (a) fará crescer a formação de X(g) porque a reação é endotérmica (quebra de ligação).
10.95 (a) reagentes; (b) sem efeito; (c) produtos; (d) produtos; (e) sem efeito no caso de uma solução de glicose diluída, (g) reagentes
10.97 (a) $2A(g) \longrightarrow B(g) + 2C(g)$; (b) $1,54 \times 10^{-2}$; [illegible] $6,21 \times 10$ [illegible]
10.99 (a) 2,9; (b) $\Delta G°_{r,31} =$ [illegible] 10 $kJ \cdot mol^{-1}$, $K = 2$
10.101 (a) $[N_2O_4] = 0,0065\ mol \cdot L^{-1}$, $[NO_2] =$ [illegible]
(b) $[N_2O_4] = 0,015\ mol \cdot L^{-1}$, $[NO_2] = 0,010\ mol \cdot L^{-1}$
10.103 $\alpha = \sqrt{K/(P + K)}$ (a) 0,953; (b) 0,912
10.105 (a) 0; (b) 978 K; (c) 7,50 bar; (d) $P_{C_2H_6} =$ 7,04 bar
$P_{H_2O(g)} = 5,04$ bar; $P_{CO_2(g)} = 8,96$ bar; P [illegible] $=$ [illegible] bar
10.107 (a)

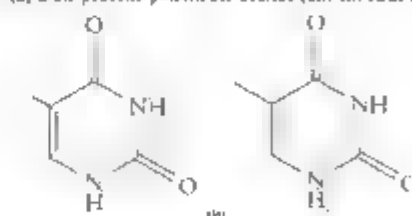
Halogênio	Energia de dissociação de ligação (kJ·mol⁻¹)	$\Delta G_f°$ (kJ·mol⁻¹)
flúor	146	9,1
cloro	230	47,9
bromo	181	42,8
iodo	139	5,6

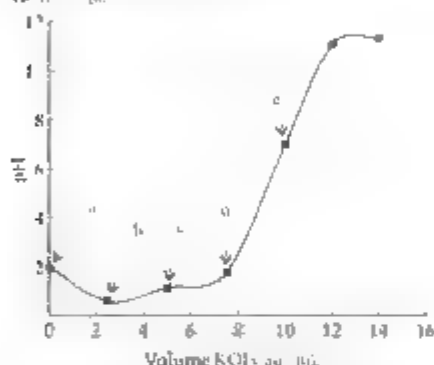
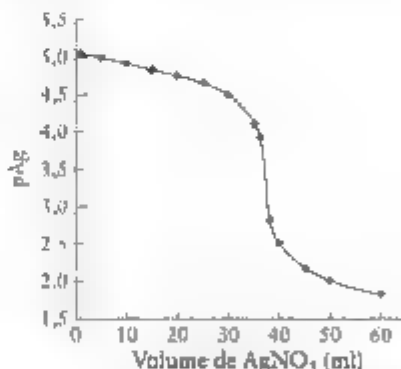
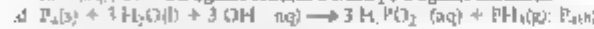
(b) Existe uma correlação entre a energia de dissociação de ligação e a energia livre de formação das espécies atômicas, mas a relação não é linear. No caso dos três halogênios mais pesados, existe uma tendência à diminuição da energia livre de formação dos átomos quando o elemento é mais pesado, mas o flúor é anômalo. A energia da ligação F–F é inferior ao esperado, devido às repulsões dos pares de elétrons isolados dos átomos de F adjacentes, importantes porque a distância F–F é muito pequena.
10.109 (a) $4,5 \times 10^{-19}$; (b) 0,285 bar ou 0,289 atm; (c) $3,6 \times 10^{-17}$ bar ou $3,6 \times 10^{-17}$ atm; (d) 846 mL
10.111 (a) $5,6 \times 10^{15}$, (b) (a) não varia, (b) diminui, (c) diminui, (d) diminui, (e) não varia, (f) diminui, (g) aumenta
10.113 6,8 kJ
10.115 (a) 11,2. (b) Se NO_2 for adicionado, o equilíbrio se deslocará para produzir mais N_2O_4. A quantidade de NO_2 será maior do que inicialmente, mas menor do que os 3,13 $mol \cdot L^{-1}$ presentes no momento da adição. K_c não será afetado. (c) $[N_2O_4] = 0,64\ mol \cdot L^{-1}$; $[NO_2] = 2,67\ mol \cdot L^{-1}$
10.117 H_2O: 24 Torr; D_2O: 21 Torr. A resposta é que D tem menor energia do ponto zero do que H. Isso faz as ligações hidrogênio D_2O–D_2O serem mais fortes do que as ligações hidrogênio H_2O–H_2O e, portanto, as forças intermoleculares são mais fortes, a pressão de vapor é mais baixa e o ponto de ebulição é mais alto. Curvas de energia potencial para as ligações O–H e O–D em função da distância: ΔE = energia necessária para quebrar uma ligação O–H ou O–D
10.119 (a) [illegible],70 $kJ \cdot mol^{-1}$; (b) [illegible] 37,15 $kJ \cdot mol^{-1}$; (c) 124,7 $kJ \cdot mol^{-1}$; (d) [illegible] 22,2 $kJ \cdot mol^{-1}$
10.121

10.123 (a) (i) aumenta, (ii) aumenta, (iii) não se altera; (b) 0,243 mol

Capítulo 11

11.1 (a) $CH_3NH_3^+$; (b) $NH_2NH_3^+$; (c) H_2CO_3; (d) CO_3^{2-}; [illegible]
[illegible]

11.3 Para todas as partes (a)-(e), H_2O e H_3O^+ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é a base e H_3O^+ é o ácido.
(a) $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$
H_2SO_4 e $HSO_4^-(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2SO_4 é o ácido e $HSO_4^-(aq)$ é a base.
(b) $C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5NH_2(aq)$
$C_6H_5NH_3^+$ e $C_6H_5NH_2(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $C_6H_5NH_3^+$ é o ácido e $C_6H_5NH_2(aq)$ é a base.
(c) $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$
$H_2PO_4^-(aq)$ e $HPO_4^{2-}(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $H_2PO_4^-(aq)$ é o ácido e $HPO_4^{2-}(aq)$ é a base.
(d) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$
$HCOOH(aq)$ e $HCO_2^-(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $HCOOH(aq)$ é o ácido e $HCO_2^-(aq)$ é a base.
(e) $NH_2NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_2NH_2(aq)$
$NH_2NH_3^+(aq)$ e $NH_2NH_2(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $NH_2NH_3^+(aq)$ é o ácido e $NH_2NH_2(aq)$ é a base.
11.5 (a) Ácido de Brønsted: HNO_3; base de Brønsted: HPO_4^{2-}; (b) base conjugada de HNO_3: NO_3^-; ácido conjugado de HPO_4^{2-}: $H_2PO_4^-$
11.7 (a) $HClO_3$ (ácido clórico); base conjugada: ClO_3^-

(b) HNO_2 (ácido nitroso); base conjugada: NO_2^-

11.9 (a) sim, NH_4^+ (ácido), H_2O (base); (b) sim, NH_4^+ (ácido), I^- (base); (c) não; (d) sim, NH_4^+ (ácido), NH_2^- (base)
11.11 (a) HCO_3^- como um ácido: $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$. HCO_3^- (ácido) e CO_3^{2-} (base), H_2O (base) e H_3O^+ (ácido); HCO_3^- como uma base: $H_2O(l) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$. HCO_3^- (base) e H_2CO_3 (ácido), H_2O (ácido) e OH^- (base); (b) HPO_4^{2-} como um ácido: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$. HPO_4^{2-} (ácido) e PO_4^{3-} (base), H_2O (base) e H_3O^+ (ácido); HPO_4^{2-} como uma base: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ como uma base: $H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq)$. HPO_4^{2-} (base) e $H_2PO_4^-$ (ácido), H_2O (ácido) e OH^- (base)
11.13 (a) Dois prótons podem ser aceitos (um em cada N);

(b)
(c) Os dois grupos nitro mostrarão comportamento anfiprótico em solução em água (podem doar ou receber prótons).

12.25 (a) $9,17 \times 10^{-3}$ L; (b) 0,0183 L; (c) 0,0635 mol·L^{-1}; (d) 7,25
12.27 (a) 234 g·mol^{-1}; (b) 3,82
12.29 (a) 3,04; (b) 12,82; (c) 12,55; (d) 7,00; (e) 1,90; (f) 1,55
12.31 79,4%
12.33 (a) 2,89; (b) 4,56; (c) 12,5 mL; (d) 4,75; (e) 25,0 mL; (f) 8,72
12.35 (a) 1,20; (b) 8,99; (c) 11 mL; (d) 9,25; (e) 22 mL; (f) 5,24;
(g) vermelho de metila
12.37 (a) Ácido fraco, porque o pH inicial do ácido = 5,0 e o ponto estequiométrico ocorre em pH = 10 (o ânion é uma base).
(b) 1×10^{-5} mol·L^{-1}; (c) $K_a = 10^{-7,5} = 3 \times 10^{-8}$; (d) 3×10^{-3} mol·L^{-1};
(e) 8×10^{-1} M; (f) fenolftaleína
12.39 O pH no ponto estequiométrico é 8,88, o que está na faixa de (c) azul de timol e (d) fenolftaleína.
12.41 Exercício 12.33, azul de timol ou fenolftaleína; Exercício 12.35, vermelho de metila ou verde de bromocresol
12.43 (a) 37,4 mL; (b) 74,8 mL; (c) 112 ml
12.45 (a) 22,0 mL; (b) 44,0 ml
12.47 (a)

a: ponto inicial, b: primeiro ponto médio, c: primeiro ponto estequiométrico, d: segundo ponto médio, e: segundo ponto estequiométrico. *Nota*: (i) O pH inicial é maior do que nos pontos b e c porque consideramos que [H$^+$] vem somente da primeira dissociação (a segunda dissociação também contribui); (b) devido aos valores próximos dos pK_a do ácido tiossulfúrico, só uma curva de titulação óbvia pode ser observada. Na titulação real, dois prótons deste ácido serão titulados simultaneamente
12.49 (a) 1,89; (b) 2,42; (c) 5,92
12.51 (a) 4,66; (b) 2,80; (c) 7,21
12.53 (a) $7,7 \times 10^{-13}$; (b) $1,7 \times 10^{-14}$; (c) $5,3 \times 10^{-3}$; (d) $6,9 \times 10^{-9}$
12.55 $1,0 \times 10^{-}$ [illegible]
12.57 (a) $1,30 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; (b) $1,0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1};
(c) $9,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}
12.59 (a) $8,0 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}; (b) $1,2 \times 10^{-16}$ mol·L^{-1};
(c) $4,6 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; (d) $1,3 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}
12.61 (a) $1,0 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}; (b) $3,1 \times 10^{-5}$ mol
(c) $2,0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}; (d) 0,20 mol·L
12.63 (a) $1,6 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (b) $2,7 \times 10^{2}$ μg
12.65 (a) 6,00; (b) 6,8
12.67 (a) sim; (b) não
12.69 (a) do primeiro ao último: $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$; (b) $Ni(OH)_2$ precipita em pH = 7, $Mg(OH)_2$ em pH = 10, $Ca(OH)_2$ em pH = 13
12.71 A diferença de solubilidade é maior entre os dois carbonatos e CO_3^{2-} é a melhor escolha como ânion.
12.73 $1,8 \times 10^{-4}$ mol·L
12.75 (a) $CaF_2(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons$
$Ca^{2+}(aq) + 2HF(aq) + 2OH^-(aq)$
$K = K_{ps} K_b^2 = (4,0 \times 10^{-11})(2,9 \times 10^{-11})^2 = 3,4 \times 10^{-32}$
(b) $2,0 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; (c) 4×10^{-4} mol·L^{-1}
12.77 $2,0 \times 10^{-}$ [illegible] mol·L^{-1}
12.79 Os dois sais podem ser diferenciados por sua solubilidade em uma solução 1,0 mol·L^{-1} NH_3 (ou outra concentração apropriada). O AgCl se dissolverá, mas grande parte do AgI não o fará.
12.81 Para a análise qualitativa, a amostra deve estar dissolvida, o que pode ser conseguido por digestão com HNO_3 concentrado e diluição da solução resultante. HCl ou H_2SO_4 não podem ser usados porque alguns dos sais de metais formados serão insolúveis, mas os nitratos se dissolverão. Após dissolução da amostra e diluição, uma solução contendo íons cloreto em água pode ser adicionada. Isto deve provocar a precipitação de Ag^+ como AgCl e deixar o bismuto e o níquel em solução, enquanto a solução for ácida. A solução resultante pode ser tratada com H_2S. Em meio ácido, Bi_2S_3 precipitará, mas NiS permanecerá em solução. Após a precipitação do Bi_2S_3, o pH do meio pode ser aumentado por adição de base para precipitar o NiS.
12.83 0,260 mol·L^{-1} em ácido acético e em acetato de sódio
12.85 (a) 2,8; (b) 5,7; (c) $HOOCCH_2CO_2^-$
12.87 $2,8 \times 10^{-}$ [illegible]
12.89 $2,2 \times 10^{-}$ [illegible] M
12.91 Se os dois valores de pK_a de um ácido diprótico estão muito separados (≥ 1000), dois pontos estequiométricos serão observados. Se os dois valores de pK_a estiverem muito próximos (< 500) (devido à deslocalização dos elétrons nos ânions), como no ácido tartárico, só será observado um ponto estequiométrico (isto é, os dois prótons são titulados quase ao mesmo tempo). Neste caso, a curva de titulação não será muito pronunciada devido à superposição da titulação do primeiro e do segundo próton.
12.93 Os valores de K_{ps} da Tabela 12.4 são: Cu^{2+}, $1,3 \times 10^{-36}$; Co^{2+}, 5×10^{-22}; Cd^{2+}, 4×10^{-29}. Todos os sais têm a mesma expressão para K_{ps}, $K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$; logo, o composto com o K_{ps} menor precipitará primeiro. Neste caso, CuS
12.95 (a) 0,0796 mol·L^{-1} (b) No ponto estequiométrico, $pAg^+ = 3,94$

12.97 (a) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$ (b) $5 \times 10^{-}$ [illegible] mol; (c) 1,8 ppm
12.99 345,65 kJ·mol^{-1}
12.101 (a) 3×10^{-16} mol; (b) pH = 5,8, variação = 0,1
12.103 (a) 4,93; (b) 2,00 g
12.105 (a) $9,3 \times 10^{-11}$ mol·L^{-1} (b) $[OH^-] = 2,8 \times 10^{-10}$ M, pH = 4,45 (c) O resultado em (b) não é razoável porque o $[OH^-]$ da água foi ignorado. $[OH^-]_{água} = 1,0 \times 10^{-7}$ M. Na verdade, $[OH^-]_{total} = 1,0 \times 10^{-7}$ M em uma solução saturada de $Fe(OH)_3$ porque o $[OH^-]$ de uma solução saturada de $Fe(OH)_3$ é muito menor do que o $[OH^-]$ da água; pH = 7,0. (d) $5,0 \times 10^{-4}$ (e) 5,4 g. (f) 60,1%

14.51 Se o mecanismo (a) estivesse correto, a lei de velocidade seria velocidade = $k[NO_2][CO]$. Essa expressão não está de acordo com os resultados experimentais e pode ser eliminada como possibilidade. O mecanismo (b) tem velocidade = $k[NO_2]^2$, segundo a etapa lenta. A etapa 2 não afeta a velocidade total, mas é necessária para completar corretamente a reação total. Assim, este mecanismo concorda com os resultados experimentais. O mecanismo (c) não está correto, como se pode ver da expressão da velocidade da etapa lenta, velocidade = $k[NO_2][CO]$. [CO] não pode ser eliminada desta expressão para dar o resultado experimental, que não contém [CO].

14.53 (a) Verdadeiro. (b) Falso. No equilíbrio, as *velocidades* das reações direta e inversa são iguais, *não as constantes de velocidade*. (c) Falso. O aumento da concentração de um reagente faz a velocidade aumentar, porque fornece mais moléculas à reação. Ele não afeta a constante de velocidade da reação.

14.55 A velocidade total de formação de A é dada por: velocidade = $-k[A] + k'[B]$. O primeiro termo explica a reação direta e é negativo porque a primeira reação reduz [A]. O segundo termo, que é positivo, explica a reação reversa que aumenta [A]. Sabendo que a estequiometria da reação é 1:1, se B não existe no começo da reação, [A] e [B], em qualquer instante, estão relacionados pela equação $[A] + [B] = [A]_0$, em que $[A]_0$ é a concentração inicial de A. Portanto, a lei de velocidade pode ser escrita como

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

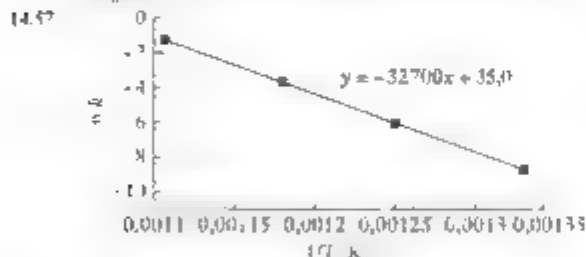
A solução dessa equação diferencial de primeira ordem é

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k'+k)t}}{k' + k}[A]_0$$

Quando $t \longrightarrow \infty$, o termo exponencial do numerador vai a zero e as concentrações atingem seus valores de equilíbrio dados por

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_0}{k' + k} \quad \text{e} \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \frac{k[A]_0}{k + k'}$$

Tomando a razão entre os produtos e os reagentes, vemos que

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'} = K$$, em que K é a constante de equilíbrio da reação.

14.57

(a) $2{,}72 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}; (b) 0,088 s^{-1}

14.59 39 kJ·mol^{-1}

14.61 $2{,}3 \times 10^8$ L·mol^{-1}·s^{-1}

14.63 $9{,}2 \times 10^{-4}$ s^{-1}

14.65 (a) 0,676. (b) Endotérmica. (c) A elevação da temperatura aumentará relativamente mais a constante de velocidade da reação que tem a maior barreira de ativação do que a constante de velocidade da que tem a menor barreira de ativação. Neste caso, espera-se que a velocidade da reação direta aumente substancialmente mais do que a da reação inversa. k aumentará mais do que k' e, consequentemente, a constante de equilíbrio, K, aumentará. Isso está de acordo com o princípio de Le Chatelier.

14.67 (a) 6×10^8; (b) $3 \times 10^{-}$

14.69 81 kJ·mol^{-1}

14.71 A reação total é $RCN + H_2O \longrightarrow RC(=O)NH_2$. Os intermediários de reação incluem $RC(=N^-)OH$ e $RC(=NH)OH$.
O íon hidróxido funciona como catalisador da reação.

14.73 (a) Falso. Um catalisador aumenta a velocidade das reações direta e inversa porque permite um caminho de reação completamente diferente. (b) Verdadeiro, embora um catalisador possa ser envenenado e perder atividade. (c) Falso. O caminho de reação é completamente diferente na presença do catalisador. (d) Falso. A posição do equilíbrio não é afetada pela presença do catalisador.

14.75 (a) Para obter a equação de velocidade de Michaelis-Menten, começaremos por empregar a aproximação do estado de equilíbrio, fazendo a velocidade de mudança de concentração do intermediário ES igual a zero:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_1'[ES] - k_2[ES]$$

Rearranjando, temos $[E][S] = \left(\frac{k_1' + k_2}{k_1}\right)[ES] = K_M[ES]$

A concentração total de enzima, ligada e não ligada, $[E]_0$, é dada por $[E]_0 = [E] + [ES]$ e, portanto, $[E] = [ES] - [E]_0$. Substituindo essa expressão de [E] na equação precedente, temos $([ES] - [E]_0)[S] = K_M[ES]$.

Rearranjando para obter [ES]: $[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$

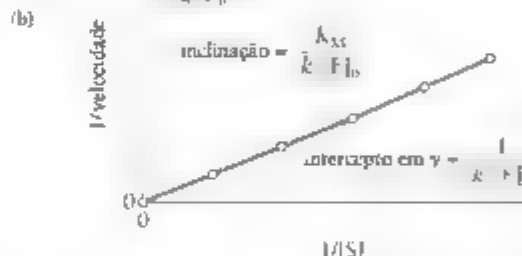
Segundo o mecanismo, a velocidade de aparecimento do produto é dada por *velocidade* = $k_2[ES]$. Substituindo a equação precedente de [ES], obtemos:

$$\text{velocidade} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

a equação de velocidade de Michaelis-Menten, que pode ser rearranjada a

$$\frac{1}{\text{velocidade}} = \frac{K_M}{k_2[E]_0[S]} + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

Se lançarmos em gráfico $\frac{1}{\text{velocidade}}$ contra $\frac{1}{[S]}$, a inclinação será $\frac{K_M}{k_2[E]_0}$ e o intercepto em y será $\frac{1}{k_2[E]_0}$.

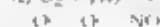
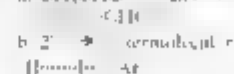
(b)

14.77 (a) velocidade = $k[NO][Cl_2]$, bimolecular; (b) velocidade = $k[Cl]$, unimolecular; (c) velocidade = $k[NO_2][NO]$, bimolecular; (d) b e c.

14.79 (a) $CH_3CH{=}CHCH_2Br$, porque a carga positiva do intermediário reativo está em um átomo de carbono primário. Isto também está de acordo com o resultado de que, em temperaturas elevadas, este é o produto predominante porque existe energia suficiente para vencer a energia de ativação maior. (b) O controle cinético predomina em temperaturas mais baixas. O caminho de reação com a energia de ativação menor predomina em temperaturas baixas porque a barreira baixa leva a uma constante de velocidade maior e, consequentemente, a uma reação mais rápida.

14.81 $2{,}3 \times 10^5$ L·mol^{-1}·s^{-1}

14.83 (a) 5s. (b) Deveria haver quatro moléculas em t = 8 s.

14.85 (a) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3 + CHO$, unimolecular
(b) [illegible], termolecular
(c) $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$, bimolecular

14.87 [illegible]

14.89 A velocidade esperada para o mecanismo (i) é *velocidade* = $k[C_{12}H_{22}O_{11}]$. A velocidade esperada para o mecanismo (ii) é *velocidade* = $k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$. A velocidade do mecanismo (ii) será de pseudo-primeira ordem para as soluções diluídas de sacarose, porque a concentração de água não muda apreciavelmente. Portanto, em soluções diluídas, os dados de cinética não podem ser usados para distinguir os dois mecanismos. Entretanto, em soluções muito concentradas de sacarose, a concentração de água mudará durante a reação. Em consequência, se o mecanismo (ii) for o correto, a cinética mostrará uma dependência de primeira ordem com a concentração de H_2O. Se o mecanismo (i) for o correto, a velocidade de reação será independente de $[H_2O]$.

15.129 (a) nuvem: $[NO] = 860$ ppt e $[NO_2] = 250$ ppt; ar claro: $[NO] = 480$ ppt e $[NO_2] = 260$ ppt. (b) nuvens. (c) Além dos motores de jatos e de automóveis, NO também se forma quando NO_2 se dissolve na água. Como resultado, deveríamos esperar encontrar mais NO e menos NO_2 nas nuvens, que também contêm vapor de água. (d) ácido nitroso: O=N—O—H (e) O ácido nitroso deve ser mais estável do que NO ou o radical hidroxila porque essas espécies têm elétrons desemparelhados, o que não acontece com o ácido nitroso. (f) Um mecanismo possível que satisfaz a lei de velocidade observada é

Etapa 1: $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$ (lenta)

Etapa 2: $NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$ (rápida)

(g) $7,56 \times 10^{-29}$ moléculas·cm^{-3}·s^{-1}

Capítulo 16

16.1 Os elementos à esquerda do bloco d tendem a ter potenciais padrão muito negativos.

16.3 (a) Ti. (b) Devido à contração dos lantanoides, eles são aproximadamente do mesmo tamanho. (c) Ta. (d) Ir

16.5 (a) Fe; (b) Cu; (c) Pt; (d) Pd; (e) Ta

16.7 Hg é muito mais denso do que Cd, porque a contração do raio atômico que ocorre entre $Z = 58$ e $Z = 71$ (a contração dos lantanoides) faz os átomos que seguem as terras raras serem menores do que o esperado para suas massas e números atômicos. Zn e Cd têm densidades não muito diferentes, porque o raio do Cd só está sujeito à contração do bloco d, muito menor.

16.9 (a) Descendo em um grupo do bloco d (por exemplo, de Cr a Mo, depois a W), existe uma probabilidade crescente de encontrar os elementos em um estado de oxidação mais alto. Em outras palavras, os estados de oxidação mais elevados ficam mais estáveis de cima para baixo no grupo. (b) A tendência nos elementos do bloco p é o inverso. Devido ao efeito do par inerte, os estados de oxidação mais elevados tendem a ser menos estáveis descendo no grupo.

16.11 O estado de oxidação +6 é mais estável para o Cr.

16.13 (a) $TiCl_4(g) + 2Mg(l) \xrightarrow{\Delta} Ti(s) + 2MgCl_2(s)$;

(b) $CoCO_3(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + NO_3^-(aq)$;

(c) $V_2O_5(s) + 5Ca(l) \xrightarrow{\Delta} 2V(s) + 5CaO(s)$

16.15 (a) óxido de titânio(IV), TiO_2; (b) óxido de ferro(III), Fe_2O_3; (c) óxido de manganês(IV), MnO_2; (d) cromito de ferro(II), $FeCr_2O_4$

16.17 (a) CO; (b) nas Zonas D e C, $3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$, $Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$. Estas reações se combinam para dar $Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2FeO(s) + CO_2(g)$. Na Zona B, $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$, $FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$

(c) carbono

16.19 (a) sim; (b) não

16.21 (a) $V_2O_5(s) + 2H_3O^+(aq) \longrightarrow 2VO_2^+(aq) + 3H_2O(l)$

(b) $V_2O_5(s) + 6OH^-(aq) \longrightarrow 2VO_4^{3-}(aq) + 3H_2O(l)$

16.23 Quando o valor de n aumenta, os elétrons d e f tornam-se menos efetivos na blindagem do(s) elétron(s) de energia mais alta, mais externo(s), da carga atrativa do núcleo. Essa carga nuclear efetiva mais alta torna mais difícil a oxidação do átomo ou íon de metal.

16.25 (a) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}(aq)$ comporta-se como um ácido de Brønsted: $[Cr(OH_2)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Cr(OH_2)_5OH]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$.

(b) O precipitado gelatinoso é o hidróxido $Cr(OH)_3$. O precipitado se dissolve quando o íon complexo $Cr(OH)_4^-$ se forma:

$Cr^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \longrightarrow Cr(OH)_3(s)$ e $Cr(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow Cr(OH)_4^-(aq)$

16.27 (a) íon hexacianoferrato(II), +2; (b) íon hexaaminacobalto(III), +3; (c) íon aquapentacianocobalto(III), +3; (d) íon pentaaminassulfatocobalto(III), +3

16.29 (a) $K_3[Cr(CN)_6]$; (b) $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$; (c) $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$; (d) $Na[Fe(OH_2)_2(C_2O_4)_2]$

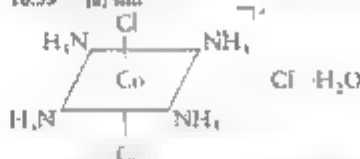
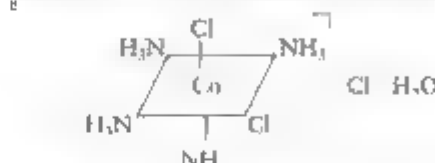
16.31 (a) 3; (b) 1 ou 2; (c) monodentado, 1; (d) 2

16.33 Somente (b); em (a) e (c), os grupos amina estão muito afastados para se coordenarem com o mesmo átomo de metal.

16.35 (a) 4; (b) 2; (c) 6 (en é bidentado); (d) 6 (EDTA é hexadentado)

16.37 (a) isômeros estruturais, isômeros de ligação; (b) isômeros estruturais, isômeros de ionização; (c) isômeros estruturais, isômeros de ligação; (d) isômeros estruturais, isômeros de ionização

16.39 (a) sim

Cl, H_3N, NH_3, Co, $Cl^- \cdot H_2O$, H_3N, NH_3, Cl

Cloreto de *trans*-tetraaminadicloridocobalto(III) mono-hidratado

e

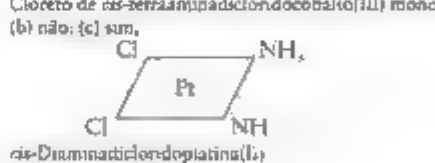
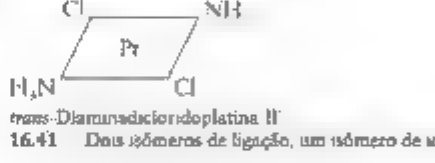
Cl, H_3N, NH_3, Co, $Cl^- \cdot H_2O$, H_3N, Cl, NH_3

Cloreto de *cis*-tetraaminadicloridocobalto(III) mono-hidratado

(b) não; (c) sim,

Cl, NH_3, Pt, Cl, NH_3

cis-Diaminadicloridoplatina(II)

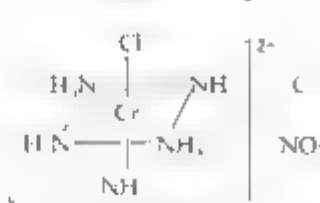
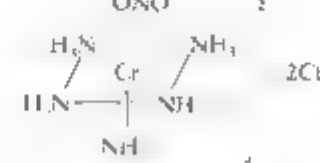
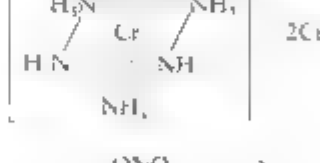
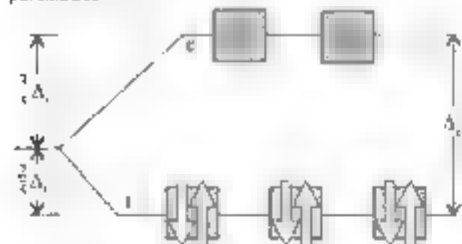
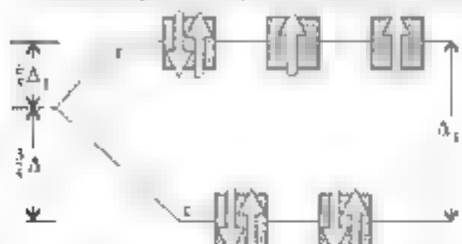
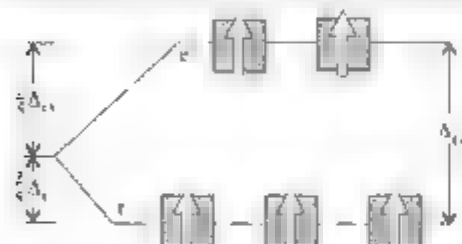
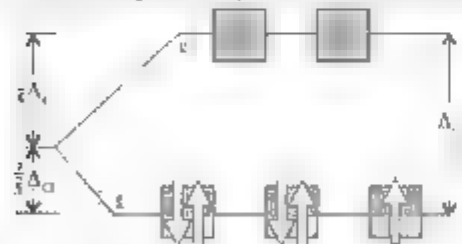
e

trans-Diaminadicloridoplatina(II)

16.41 Dois isômeros de ligação, um isômero de ionização

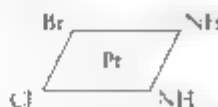
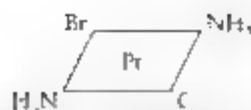
NO_2, H_3N, NH_3, Cr, H_3N, NH_3, NH_3, 2^+, $2Cl^-$

ONO, H_3N, NH_3, Cr, H_3N, NH_3, NH_3, 2^+, $2Cl^-$

Cl, H_3N, NH_3, Cr, H_3N, NH_3, NH_3, 2^+, Cl^-, NO_2^-

16.43 (a) quiral; (b) aquiral

16.45 (a) 2; (b) 5; (c) 8; (d) 10; (e) 0 (ou 8); (f) 10
16.47 (a) octaédrico, ligante de campo forte, 6 e^-, sem elétrons desemparelhados

(b) tetraédrico, ligante de campo fraco, 8 e^-, dois elétrons desemparelhados

(c) octaédrico, ligante de campo fraco, 5 e^-, cinco elétrons desemparelhados

(d) octaédrico, ligante de campo forte, 5 e^-, um elétron desemparelhado

16.49 (a) 0; (b) 2
16.51 Os ligantes de campo fraco não interagem fortemente com os elétrons d do íon de metal; logo, só produzem uma pequena separação de campo cristalino dos estados de energia dos elétrons d. O oposto acontece com os ligantes de campo forte. No caso dos ligantes de campo fraco, os elétrons desemparelhados permanecem desemparelhados se existem orbitais vazios; logo, um ligante de campo fraco provavelmente leva a um complexo de spin alto. Os ligantes de campo forte provavelmente levam a um complexo de spin baixo. O arranjo dos ligantes na série espectroquímica ajuda a distinguir os ligantes de campo forte dos ligantes de campo fraco. A medida da suscetibilidade magnética (paramagnetismo) pode ser usada para determinar o número de elétrons desemparelhados, o que, por sua vez, estabelece se o ligante associado é de campo fraco ou forte.
16.53 Nos dois casos, estamos procurando a diferença entre um Fe^{3+} (d^5) e um Fe^{2+} (d^6). Como CN^- é um ligante de campo forte, esperamos que todos os elétrons d do complexo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ estejam nos orbitais de menor energia t_{2g}. Quando ocorre a redução, um elétron é adicionado, o que torna todos os elétrons emparelhados, dando um complexo diamagnético:

Por outro lado, Cl^- é um ligante de campo fraco e esperamos que os elétrons d estejam distribuídos nos orbitais t_{2g} e e_g. Quando ocorre a redução, um elétron é adicionado, resultando em um elétron emparelhado e um complexo que ainda é paramagnético:

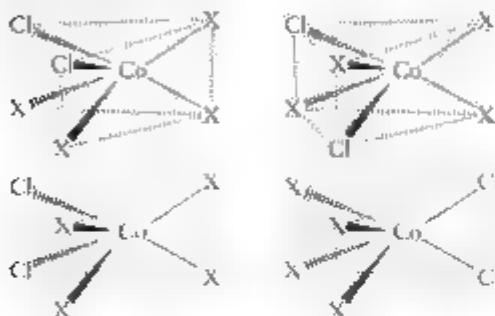
16.55 (a) $[CoF_6]^{3-}$ é azul porque F^- é um ligante de campo fraco. (b) $[Co(en)_3]^{3+}$ é amarelo porque en é um ligante de campo forte.
16.57 573 nm, amarelo
16.59 (b) mais longo
16.61 No Zn^{2+}, os orbitais 3d estão completos (d^{10}). Portanto, não pode haver transições eletrônicas entre os níveis t e e; logo, não há absorção de luz visível e o íon é incolor em água. A configuração d^{10} não tem elétrons desemparelhados e, por isso, os compostos de zinco seriam diamagnéticos e não paramagnéticos.
16.63 (a) 162 kJ·mol^{-1}; (b) 260 kJ·mol^{-1}; (c) 208 kJ·mol^{-1}; (d) Cl^- < H_2O < NH_3
16.65 O conjunto e_g, que compreende os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}
16.67 (a) O íon CN^- é um ligante π ácido que aceita elétrons no orbital π vazio criado pela ligação múltipla C–N. (b) O íon Cl^- tem pares de elétrons suplementares, além do utilizado na formação da ligação σ com o metal; logo, ele pode atuar como uma base π, doando elétrons de um orbital p para um orbital d vazio do metal. (c) H_2O, como Cl^-, tem um par de elétrons suplementar que pode ser doado ao metal central, tornando-o uma base fraca. (d) O ligante en não é um ácido π nem uma base π, porque ele não tem orbitais de antiligação do tipo π ou pares de elétrons suplementares para doação. (e) Cl^- < H_2O < en < CN^-. Observe que a série espectroquímica ordena os ligantes como bases π < ligantes com ligações σ somente < aceitadores π.
16.69 Não ligante ou ligeiramente antiligante. Em um complexo que só forma ligações σ, o conjunto de orbitais t_{2g} é não ligante. Se os ligantes podem funcionar como doadores π fracos (os que estão perto do centro da série espectroquímica, como H_2O), o conjunto t_{2g} torna-se ligeiramente antiligante por interação com os orbitais p completos dos ligantes.
16.71 Antiligante. O conjunto de orbitais e_g de um íon octaédrico de metal é sempre antiligante, porque ocorrem interações com os orbitais ligantes que formam as ligações σ. Isso é verdadeiro, independentemente do fato de os ligantes serem aceitadores π, doadores π, ou nenhum desses.
16.73 A água tem dois pares isolados de elétrons. Quando um deles está sendo usado para formar a ligação σ com o íon de metal, o outro pode ser usado para formar uma ligação π. Essa ligação aumenta a energia do conjunto t_{2g} de orbitais, diminuindo Δ_O. Portanto, a água é um ligante de campo fraco. A amônia não tem esse par de elétrons suplementar e, consequentemente, não pode funcionar como ligante doador π.
16.75 A cor verde sugere crômio ou cobre, mas a solução azul formada quando o mineral se dissolve em ácido sulfúrico aponta para o cobre ($CuSO_4$ é azul). O gás incolor que se forma por aquecimento ou tratamento com ácido é dióxido de carbono, o que é confirmado quando o gás borbulha em água de cal (a turvação da solução é decorrente da formação de carbonato de cálcio). Forma-se CO_2 quando carbonatos são aquecidos ou tratados com ácidos. O mineral é provavelmente carbonato básico de cobre ($Cu_2CO_3(OH)_2$).
16.77 [illegible]
16.79 [illegible]
16.81 [illegible]

cis-Diaminobromidocloridoplatina(II)

trans-Diaminobromidocloridoplatina(II)

(b) Se o composto fosse tetraédrico, existiria um só composto e não dois.

16.83 (a) O primeiro, $[Ni(SO_4)(en)_2]Cl_2$, dará um precipitado de AgCl por adição de $AgNO_3$. O segundo, não. (b) O segundo, $[NiCl_2(en)_2]I_2$, produzirá I_2 livre por oxidação suave com Br_2, por exemplo. O primeiro, não.

16.85 (a)

(b) $[MnCl_6]^{4-}$ = cinco; $[Mn(CN)_6]^{4-}$ = um. (c) Complexos com ligantes de campo fraco absorvem em luz de comprimento de onda mais longos. Portanto, $[MnCl_6]^{4-}$ absorve em comprimentos de onda mais longos.

16.87 Se a estrutura prismática fosse a forma estrutural correta de $[CoCl_2(NH_3)_4]$, deveríamos esperar quatro isômeros possíveis, não os dois observados ($X = NH_3$).

16.89 A estrutura correta de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ inclui quatro íons $Co(NH_3)_6^{3+}$ e três íons Cl^- em solução em água. O íons cloreto podem ser precipitados facilmente na forma de AgCl, o que não seria possível se eles estivessem ligados aos outros ligantes (NH_3). Se a estrutura fosse $Co(NH_3-NH_3-Cl)_3$, a predição da teoria VSEPR seria um arranjo trigonal planar de ligantes para o íon Co^{3+}. A separação de energia dos orbitais d não seria a mesma do arranjo octaédrico e levaria a propriedades espectroscópicas e magnéticas inconsistentes com a evidência experimental. Além disso, não seriam observados isômeros geométricos ou isômeros ópticos.

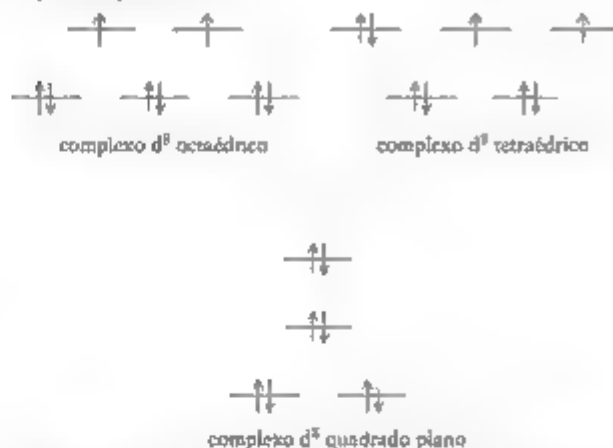
16.91 Veja a Figura 16.26. Remova (mentalmente) os ligantes que estão no eixo z. Pela forma dos orbitais atômicos e sua orientação com respeito aos eixos x, y e z, está claro que o orbital $d_{x^2-y^2}$ terá o maior recobrimento, portanto repulsão, com os ligantes que estão no plano xy. O orbital d_{xy} terá, em seguida, a maior repulsão com esses ligantes, o d_{z^2} depois e, finalmente, a repulsão mais fraca será com os orbitais d_{xz} e d_{yz}. Portanto, o diagrama de níveis de energia será (esquematicamente):

$d_{x^2-y^2}$
d_{xy}
d_{z^2}
d_{xz} d_{yz}

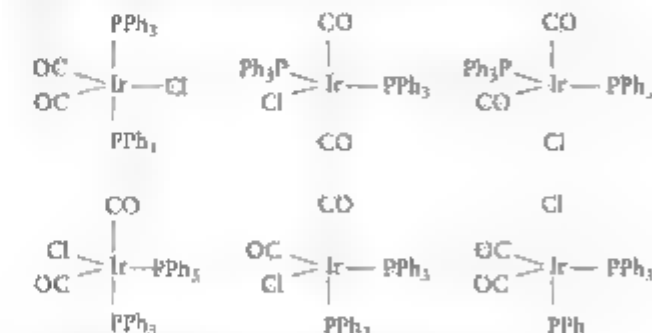
O princípio da construção está ilustrado no diagrama de um íon d^8 (Pd^{2+}). A separação de energia entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} determina se haverá ou não elétrons desemparelhados.

16.93 A configuração eletrônica esperada para Ni^{2+} é $[Ar]3d^8$. Para que este complexo não tenha elétrons desemparelhados, ele teria de ter um quadrado plano como geometria eletrônica, porque as geometrias tetraédrica e octaédrica de uma espécie d^8 teriam dois elétrons desemparelhados. O quadrado plano não:

complexo d^8 octaédrico — complexo d^8 tetraédrico

complexo d^8 quadrado plano

16.95 Como NH_3 é um ligante de campo forte (Δ_O grande) e a água é um ligante de campo fraco (Δ_O pequeno), espera-se que nos complexos octaédricos de Co^{3+}, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e $[Co(OH_2)_6]^{3+}$, o complexo hexamina absorva em comprimentos de onda mais curtos e, portanto, transmita luz de comprimento de onda mais curto do que o complexo hexaquo. $[CoCl_4]^{2-}$ é um complexo tetraédrico, e como a magnitude de Δ_T é muito menor do que Δ_O, espera-se que este complexo absorverá no comprimento de onda mais longo dos três e, portanto, transmita luz de comprimento de onda mais curto. Com base nisso, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é amarelo, $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ é rosado e $[CoCl_4]^{2-}$ é azul.

16.97 (a) $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3$, cloreto de pentaaminaaquacobalto(III). (b) $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$, cloreto de pentaaminocloridocobalto(III)

16.99 (a) bipirâmide trigonal. (b) +1. (c) Existem seis isômeros possíveis

Imagens no espelho não superponíveis

16.101 2×10^6

16.103 35,12 mL

Capítulo 17

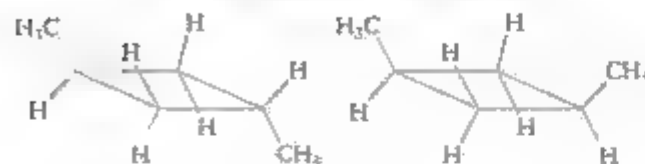
17.1 (a) $3,22 \times 10^{20}$ Hz, $9,32 \times 10^{-13}$ m; (b) $3,97 \times 10^{20}$ Hz, $7,56 \times 10^{-13}$ m; (c) $2,66 \times 10^{20}$ Hz, $1,13 \times 10^{-12}$ m

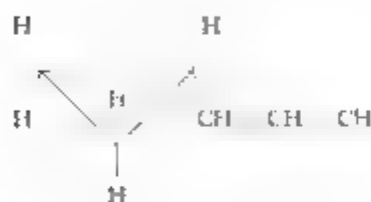
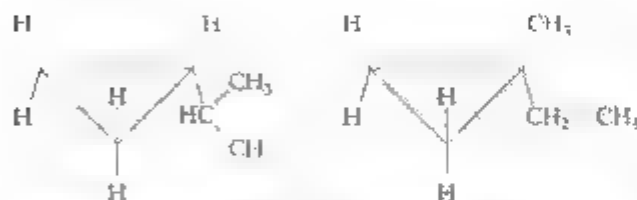
17.3 $^{39}_{18}Ar$ e $^{39}_{20}Ca$

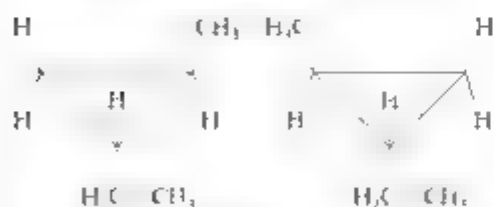
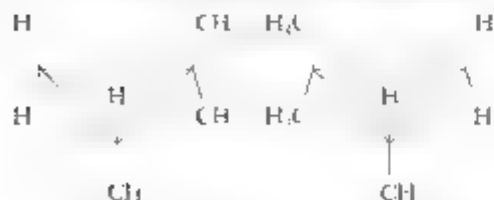
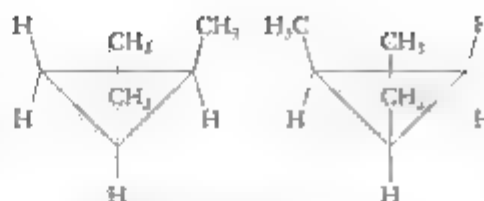
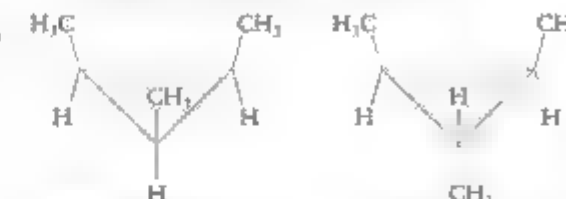
17.5 (a) $^3_1T \longrightarrow ^0_{-1}e + ^3_2He$; (b) $^{83}_{39}Y \longrightarrow ^0_{1}e + ^{83}_{38}Sr$; (c) $^{87}_{36}Kr \longrightarrow ^0_{-1}e + ^{87}_{37}Rb$; (d) $^{225}_{91}Pa \longrightarrow ^4_2\alpha + ^{221}_{89}Ac$

17.7 (a) $^8_5B \longrightarrow ^0_1e + ^8_4Be$; (b) $^{63}_{28}Ni \longrightarrow ^0_{-1}e + ^{63}_{29}Cu$; (c) $^{185}_{79}Au \longrightarrow ^4_2\alpha + ^{181}_{77}Ir$; (d) $^7_4Be + ^0_{-1}e \longrightarrow ^7_3Li$

17.9 (a) $^{24}_{11}Na \longrightarrow ^{24}_{12}Mg + ^0_{-1}e$; uma partícula β é emitida (b) $^{128}_{50}Sn \longrightarrow ^{128}_{51}Sb + ^0_{-1}e$; uma partícula β é emitida

trans-1,2-Dimetil-ciclo-butano
(imagens no espelho que não se superpõem)

trans-1,3-Dimetil-ciclo-butano

cis-1,3-Dimetil-ciclo-butano

Propil-ciclo-propano

Isopropil-ciclo-propano ou 2-(ciclo-propil)-propano

1-Etil-1-metil-ciclo-propano

trans-1-Etil-2-metil-ciclo-propano
(imagens no espelho que não se superpõem)

1,1,2-Trimetil-ciclo-propano
(imagens no espelho que não se superpõem)

cis-1-Etil-2-metil-ciclo-propano
(imagens no espelho que não se superpõem)

1,2,3-Trimetil-ciclo-propano
isômero todo cis

1,2,3-Trimetil-ciclo-propano
(isômero cis-trans)

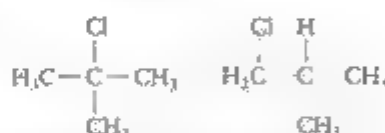
18.23 (a) Não são isômeros; (b) isômeros estruturais; (c) isômeros geométricos; (d) não são isômeros, só vistas diferentes da mesma estrutura.

18.25 (a)

H

H_3C C CH_3

CH

(b) $H_3C—C(Cl)—CH_3$ com CH_3 no C central; $H_3C—CH(Cl)—C(H)—CH_3$ com CH_3

18.27 Um asterisco (*) assinala o carbono quiral:

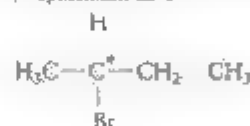
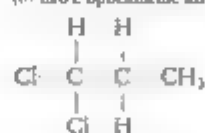
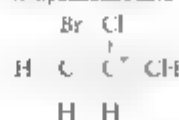
(a) opticamente ativo

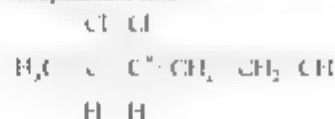
$H_3C—C^*H(Br)—CH_2—CH_3$

(b) não é opticamente ativo

$Cl—CH(Cl)—CH_2—CH_3$

(c) opticamente ativo

$H—CH_2—C^*H(Br)(Cl)—CH$

(d) opticamente ativo

$H_3C—CH(Cl)—C^*H(Cl)—CH_2—CH_2—CH$

18.29 A origem da diferença está nas forças de London mais fracas que existem nas moléculas ramificadas. Os átomos de moléculas ramificadas vizinhas não podem se aproximar tanto quanto seus isômeros não ramificados.

18.31 As equações balanceadas são: $C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$; $C_4H_{10}(g) + 13/2\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$; $C_5H_{12}(g) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$

As entalpias de combustão que correspondem a essas reações estão listadas no Apêndice 2:

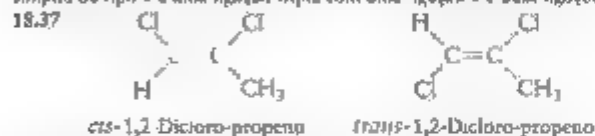
Composto	(a) Entalpia de combustão ($kJ\cdot mol^{-1}$)	(b) Calor liberado por g ($kJ\cdot g^{-1}$)
propano	−2220	50,3
butano	−2878	49,5
pentano	−3537	49,0

A entalpia molar da combustão aumenta com a massa molar, como esperado, porque o número de mols de CO_2 e H_2O formados aumenta juntamente com o número de átomos de carbono e hidrogênio do composto. O calor liberado por grama desses hidrocarbonetos é praticamente o mesmo, porque a razão entre os átomos de H e de C é semelhante nos três hidrocarbonetos.

18.33 nove, não

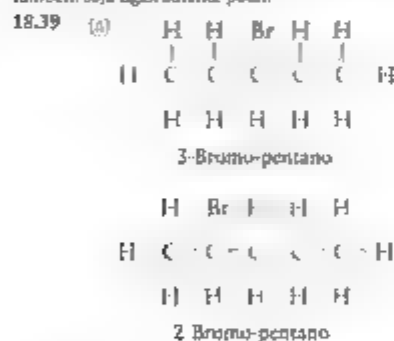
18.35 (a) 4 ligações simples do tipo σ; (b) 2 ligações simples do tipo σ e uma ligação dupla com uma ligação σ e uma ligação π; (c) 1 ligação simples do tipo σ e uma ligação tripla com uma ligação σ e duas ligações π

18.37

cis-1,2-Dicloro-propeno *trans*-1,2-Dicloro-propeno

O *cis*-1,2-dicloro-propeno é polar, embora o *trans*-1,2-dicloro-propeno também seja ligeiramente polar.

18.39 (a)

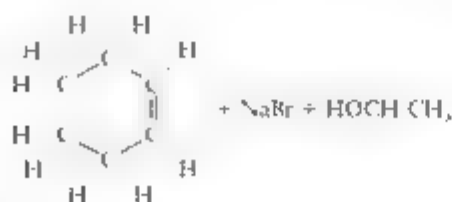
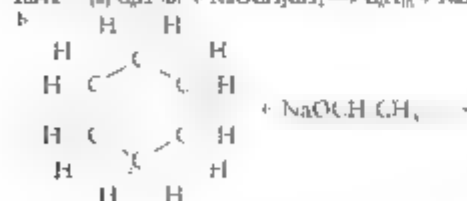
3-Bromo-pentano

2-Bromo-pentano

(b) reação de adição

18.41 (a) $C_6H_{11}Br + NaOCH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_{10} + NaBr + HOCH_2CH_3$

(b)

$+ NaOCH_2CH_3 \longrightarrow$

$+ NaBr + HOCH_2CH_3$

(c) reação de eliminação

18.43 Quanto mais pesado for o halogênio, menos exotérmica será a reação. Em geral, a reatividade, bem como o perigo do uso de halogênios em reações, decresce descendo a Tabela Periódica.

18.45 (a) 1-etil-3-metil-benzeno; (b) pentametil-benzeno (1,2,3,4,5-pentametil-benzeno também está correto, mas, como só existe um pentametil-benzeno, o uso dos números não é normalmente necessário)

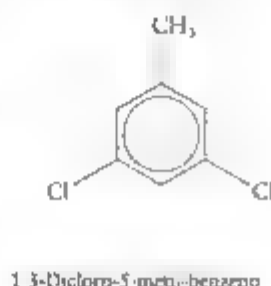
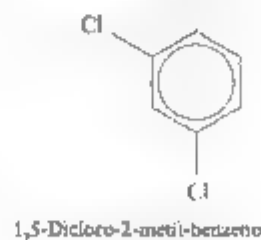
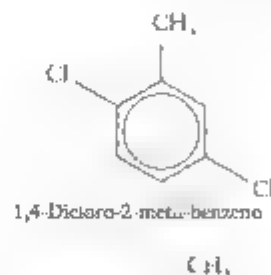
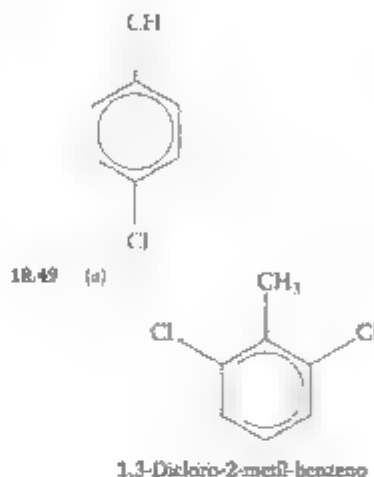
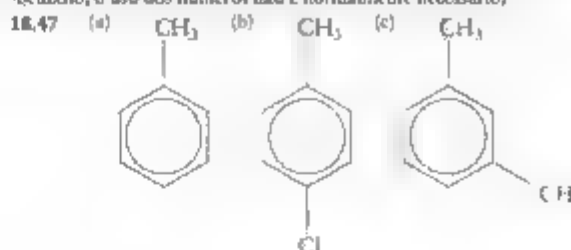
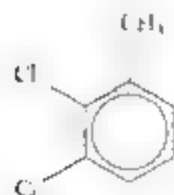
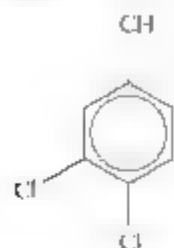
18.47 (a) (b) (c)

18.49 (a)

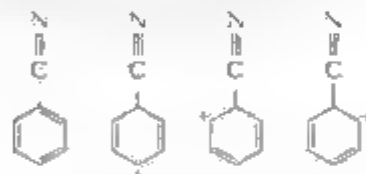
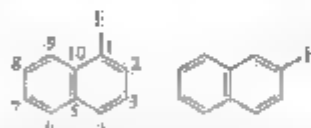
1,3-Dicloro-2-metil-benzeno

1,4-Dicloro-2-metil-benzeno

1,5-Dicloro-2-metil-benzeno

1,3-Dicloro-5-metil-benzeno

1,2-Dicloro-3-metil-benzeno

1,2-Dicloro-4-metil-benzeno

(b) Todas essas moléculas são ligeiramente polares.

18.51

18.53 Dois compostos podem ser produzidos. A ressonância torna as posições 1, 4, 6 e 9 equivalentes. Ela torna equivalentes também as posições 2, 3, 7 e 8. As posições 5 e 10 são equivalentes, mas não têm átomos de H.

18.55 Esses hidrocarbonetos são muito voláteis (todos são gases na temperatura normal) e não permaneceriam no estado líquido.

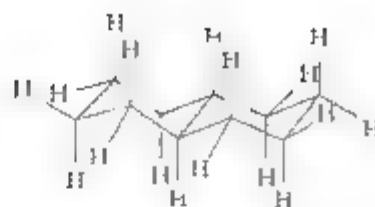
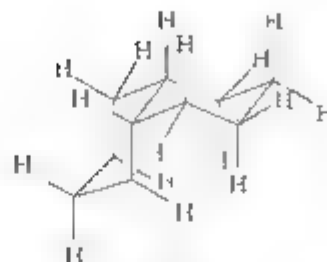
18.57 $CH_2CHCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CH_3$

18.59 (a) substituição, $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$; (b) adição, $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

18.61 A água não é usada porque os reagentes apolares não se dissolvem facilmente em um solvente muito polar como esse. A água também reage com o íon etóxido.

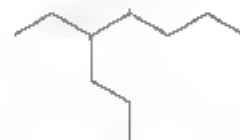
18.63 (a) $CH_3CH_2CH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$; $C_2H_2 + 2\frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(g)$; (b) propano: $-46{,}35\ kJ\cdot g^{-1}$; etino: $-48{,}22\ kJ\cdot g^{-1}$; (c) Mais calor é liberado por grama de etino, o que resulta em uma chama mais quente.

18.65 (a) 2-metil-1-propeno, não tem isômeros geométricos; (b) *cis*-3-metil-2-penteno, *trans*-3-metil-2-penteno; (c) 1-hexino, não tem isômeros geométricos; (d) 3-hexino, não tem isômeros geométricos; (e) 2-hexino, não tem isômeros geométricos.

18.67 (a) $C_{10}H_{18}$; (b) naftaleno, $C_{10}H_8$; (c) Sim. As formas cis e trans (relativas à ligação C–C comum aos dois anéis de seis átomos) são possíveis.

trans-Decalina

cis-Decalina

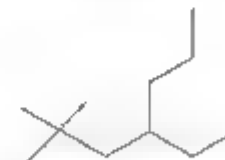
18.69 (a) 60°; (b) tensão angular severa; (c) $-1488\ kJ\cdot mol^{-1}$; (d) O ciclo-propano libera mais calor na combustão porque a molécula é menos estável devido à tensão angular. As ligações C–C e C–H do ciclo-propano são menos estáveis do que as ligações C–C e C–H de cadeias abertas e suas entalpias de ligação têm valores menores.

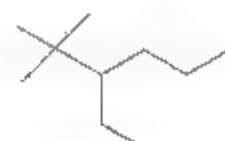
18.71 A fórmula empírica é C_4H_9. O composto é um alcano. A fórmula molecular poderia ser C_8H_{18}, que se enquadra na fórmula geral de um alcano (C_nH_{2n+2}). Ele não é um alqueno ou um alquino, porque não existem estruturas de Lewis razoáveis para um composto de fórmula empírica C_4H_9 com ligações múltiplas.

18.73 (a)

4-Etil-5-metil-octano

(b)

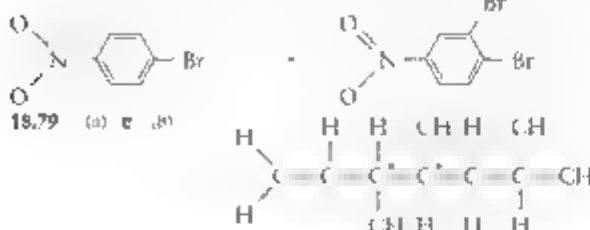
3,5-Dimetil-octano

(c)

2,2-Dimetil-4-etil-heptano

(d)

3-Etil-2,2-dimetil-hexano

18.75 ciclopropano

18.77 O grupo NO_2 é diretor meta e o grupo Br é diretor orto e para. Como a posição para em relação ao grupo Br já está substituída pelo grupo NO_2, não poderá ocorrer bromação nessa posição. As formas de ressonância mostram que o grupo Br ativa a posição orto em relação a ele, como esperado. O grupo NO_2 desativa a posição orto em relação a ele, aumentando, em essência, a reatividade relativa da posição meta ao grupo NO_2. Essa posição é orto em relação ao grupo Br; logo, os efeitos de NO_2 e Br se reforçam. A bromação deve ocorrer como mostrado abaixo:

18.79 (a) e (b)

(c) não

18.81 Uma molécula como 1,2-dicloro-4-dietil-benzeno, $C_6H_3Cl_2(CH_2CH_3)_2$, 175,04m_u, pode perder facilmente átomos pesados como o cloro e grupos de átomos na forma de fragmentos metila e etila. As moléculas podem também perder átomos de hidrogênio. Na espectrometria de massas, *P* é usado para representar o íon do *íon molecular*, que é o íon formado sem a fragmentação da molécula. Os fragmentos são então representados por $P - x$, em que *x* corresponde ao fragmento que o íon molecular perdeu para dar a massa observada. Como o espectro de massas mede as massas de cada molécula, a massa do carbono usada deve ser 12,00 m_u (por definição), porque quase todas as moléculas só terão ^{12}C. A massa de H é 1,0078 m_u. Alguns picos representativos que podem estar presentes estão listados aqui:

Fórmula do fragmento	Relação com o íon molecular	Massa (m_u)
$C_6H_3{}^{35}Cl_2(CH_2CH_3)$	*P*	174,00
$C_6H_3{}^{35}Cl^{37}Cl(CH_2CH_3)$	*P*	176,00
[illegible] $^{37}Cl_2(CH_2CH_3)$	*P*	177,99
[illegible]	*P* − [illegible]	139,03
$C_6H_3{}^{37}Cl(CH_2CH_3)$	*P* − Cl	141,03
[illegible]	*P* − [illegible]	[illegible]
$C_6H_3{}^{35}Cl^{37}Cl(CH$ [illegible]	*P* − [illegible]	[illegible]
[illegible]	*P* − [illegible]	[illegible]
[illegible]	*P* − [illegible]	[illegible]
[illegible]	*P* − [illegible]	[illegible]
[illegible]	*P* − [illegible]	[illegible]
[illegible]	*P* − [illegible] − Cl	[illegible]
C_6H ^{37}Cl	*P* − CH_2CH_3 − Cl	[illegible]

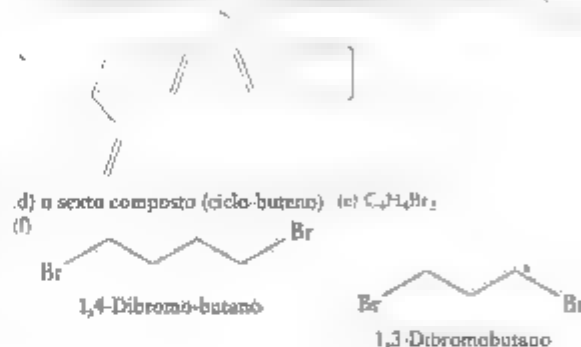
Etc.

18.83 A presença de um átomo de bromo produz, nos íons que contêm Br, picos satélites separados por 2 m_u. Qualquer fragmento que contiver Br mostrará esse "dubleto", com os picos tendo intensidades próximas. Por isso, quando o espectro de massas de um composto que tem bromo ou que tomou parte em uma reação que pode incorporar Br por substituição ou adição apresenta esses dubletes, considera-se que isso é uma boa indicação da presença de bromo no composto. Os átomos de Br são facilmente detectados no espectro de massas em 79 e 81 m_u, o que confirma sua presença. Se mais de um átomo de Br estiver presente, um arranjo mais complicado de picos será observado, devido à presença dos dois isótopos. As combinações possíveis para uma molécula desconhecida com dois átomos Br são $^{79}Br^{79}Br$, $^{79}Br^{81}Br$, $^{81}Br^{79}Br$ e $^{81}Br^{81}Br$. Assim, um conjunto de três picos (as duas possibilidades $^{79}Br^{81}Br$ e $^{81}Br^{79}Br$ têm a mesma massa) será gerado e a diferença entre eles será de 2 m_u. O pico central, produzido pelas combinações $^{79}Br^{81}Br$ e $^{81}Br^{79}Br$, terá intensidade cerca de duas vezes a dos picos externos porque existem, estatisticamente, duas combinações contra uma que produzem essa massa. Os instrumentos modernos de espectrometria de massas têm programas de simulação estrutural que podem calcular e registrar as diferentes variações isotópicas esperadas para qualquer composto; logo, o espectro experimental pode ser comparado facilmente com o resultado esperado.

18.85 C_5H_{10} tem um máximo de absorção em comprimentos de onda mais longos. A teoria dos orbitais moleculares prediz que, em hidrocarbonetos conjugados (moléculas que contêm uma cadeia de carbonos com ligações simples e duplas alternadas), os elétrons ficam deslocalizados e estão livres para mover-se pela cadeia de carbonos. Esses elétrons podem ser descritos pelo uso do modelo da "partícula em uma caixa" unidimensional, desenvolvido no Capítulo 1. De acordo com esse modelo, quando o comprimento da caixa na qual os elétrons estão confinados aumenta, os estados de energia quantizados disponíveis para os elétrons se aproximam. Em consequência, a energia necessária para excitar um elétron do estado fundamental para o primeiro estado excitado é menor para os elétrons confinados em caixas maiores. Portanto, fótons de energia mais baixa, isto é, fótons com comprimentos de onda mais longos, são absorvidos pelo C_5H_{10} porque a molécula corresponde a uma "caixa" maior do que C_5H_8.

18.87 (a) C_2H_4; (b) C_4H_6

(d) o sexto composto (ciclo-buteno) (e) $C_4H_6Br_2$

(f)

1,4-Dibromo-butano

1,3-Dibromobutano

2,3-Dibromo-butano

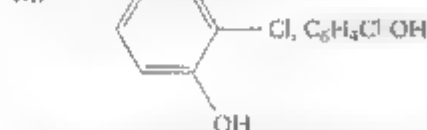
(g) Todos os átomos de carbono são hibridados sp^2. (h) *trans*- e *cis*-1,3-butadieno

Capítulo 19

19.1 (a) RNH_2, R_2NH, R_3N; (b) ROH; (c) RCOOH; (d) RCHO

19.3 (a) éter; (b) cetona; (c) amina; (d) éster

19.5 (a) 2-iodo-2-buteno; (b) 2,4-dicloro-4-metil-hexano; (c) 1,1,1-triiodo-etano; (d) dicloro-metano

19.7 (a) Cl, $C_6H_4Cl\ OH$ fenol

(b) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_2CH_3$, álcool secundário;
(c) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2OH$, álcool primário;
(d) $CH_3C(CH_3)(OH)CH_2CH_3$, álcool terciário

19.9 (a) $CH_3CH_2OCH_3$; (b) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$; (c) CH_3OCH_3

19.11 (a) butil-propil-éter; (b) fenil-metil-éter; (c) pentil-propil-éter

19.13 (a) aldeído, etanal; (b) cetona, propanona; (c) cetona, 3-pentanona

19.15

(a)

Butanal

19.79 (a) 7180 g·mol^{-1} (b) 135. (c) 23,75 Torr. (d) A pressão osmótica desenvolvida pela solução de polímero resultante é facilmente medida, enquanto a mudança de pressão parcial de $H_2O(g)$ muda menos de 0,1% quando o polímero é adicionado.

19.81 (a) A estrutura primária é a sequência de aminoácidos da cadeia da proteína. A estrutura secundária é a conformação da proteína, isto é, a maneira em que a cadeia se enrosca ou se alinha, como resultado das interações entre os grupos amida. A estrutura terciária é a forma com que as diversas seções da proteína se torcem e enrolam, como resultado das interações entre as cadeias laterais dos aminoácidos da proteína. Se a proteína é formada por diversas unidades de polipeptídeo, então o ajuste dessas unidades é chamado de estrutura quaternária. (b) A estrutura primária é mantida por ligações covalentes. A estrutura secundária é estabilizada por forças intermoleculares. A estrutura terciária é mantida por uma combinação de forças de London, ligações hidrogênio e, às vezes, interações íon-íon. As mesmas forças são responsáveis pela estrutura quaternária.

19.83 (a) $^{+}H_3NCH_2COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow {}^{+}H_3NCH_2CO_2^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$; $^{+}H_3NCH_2COO^{-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2NCH_2COO^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$
(b) $pK_{a1} = 2{,}35$, $pK_{a2} = 9{,}78$; pH = 2, $^{+}H_3NCH_2COOH$; pH = 5, $^{+}H_3NCH_2COO^{-}$; pH = 12, $H_2NCH_2COO^{-}$

19.85 A polimerização de condensação envolve a perda de uma molécula pequena, frequentemente água ou HCl, quando os monômeros se combinam. O Dacron é mais linear do que o polímero obtido do ácido 1,2-benzenodicarboxílico e o etilenoglicol; logo, o Dacron deve poder ser mais facilmente transformado em um fio.

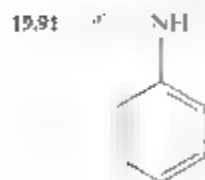
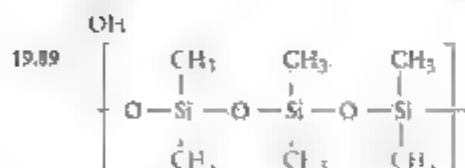
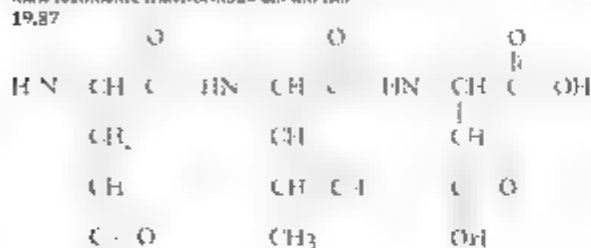
19.87

```
              O               O               O
              ‖               ‖               ‖
H2N — CH — C — HN — CH — C — HN — CH — C — OH
      |               |               |
      CH2             CH              CH2
      |               |               |
      CH2             CH — CH3        C = O
      |               |               |
      C = O           CH3             OH
      |
      OH
```

19.89

```
   [     CH3        CH3        CH3    ]
   [     |          |          |      ]
 — [ O — Si — O — Si — O — Si —       ] —
   [     |          |          |      ]
   [     CH3        CH3        CH3    ]
```

19.91 (a)

```
  NH
  |
(anel benzênico)
```

(b) sp^2. (c) sp^2. (d) Cada átomo de N tem um par isolado de elétrons. (e) Sim, os átomos de N ajudam a corrente a fluir, porque o orbital p não hibridado de cada átomo de N participa da conjugação π estendida (elétrons π deslocalizados) que permite o movimento livre dos elétrons pelo polímero.

19.93 Observa-se dois picos com intensidade total relativa de 3:1. O pico mais intenso é devido aos três hidrogênios do grupo metila e está dividido em duas linhas de mesma intensidade. O pico menor é devido ao hidrogênio do átomo de carbono da carbonila e está dividido em quatro linhas com intensidades relativas 1:3:3:1.

19.95 Os picos do espectro podem ser atribuídos na base das intensidades e do acoplamento com outros picos. Os átomos de hidrogênio da unidade CH_3 do grupo etila terão intensidade relativa 3 e serão divididos em um tripleto pelos dois hidrogênios do grupo CH_2. Esse pico está em $\delta = 1{,}2$. O pico da unidade CH_2 terá uma intensidade relativa 2 e será dividido em um quarteto pelo grupo metila. Esse pico está em $\delta = 4{,}1$. O grupo CH_2 da unidade butila terá intensidade relativa 2, mas irá aparecer como um singleto porque não existem hidrogênios nos carbonos vizinhos. Esse pico está em $\delta = 2{,}1$. Os demais grupos CH_3 são equivalentes e não se acoplam. Eles estão em $\delta = 1{,}0$. Note que o pico que está em campo mais baixo é do grupo CH_2, ligado diretamente a um átomo eletronegativo de oxigênio, e que o segundo pico em campo mais baixo é o que está ligado ao grupo carbonila.

19.97 2-cloro-propano

19.99 (a) ^{13}C. (b) 1,11%. (c) Não. A probabilidade de encontrar dois núcleos de ^{13}C adjacentes é muito baixa. Um núcleo de ^{13}C vizinho de um núcleo de ^{12}C não interage com este último, porque o núcleo de ^{12}C tem spin nulo. Como a abundância natural do ^{13}C é 1,11%, a probabilidade de encontrar dois núcleos de ^{13}C adjacentes em um composto orgânico é $0{,}0111 \times 0{,}0111$ ou $1{,}23 \times 10^{-4}$. Embora o acoplamento seja possível, ele não costuma ser observado porque o sinal é muito mais fraco do que o devido a moléculas com um único núcleo de ^{13}C. (d) Talvez. Como a maior parte dos átomos de carbono a que os hidrogênios estão ligados é de ^{12}C, a parte principal do sinal não será dividida. Os hidrogênios ligados a ^{13}C serão divididos, mas correspondem a apenas 1,11% da amostra, logo, os sinais são muito fracos. Picos que resultam do acoplamento com uma percentagem pequena do isótopo magneticamente ativo são conhecidos como satélites e só podem ser observados se o espectro for de alta qualidade. (e) Sim. Embora a divisão dos hidrogênios por ^{13}C não possa ser observada, porque a quantidade de ^{13}C presente é pequena, a situação oposta não é verdadeira. Se um átomo de ^{13}C está ligado a átomos de H, a maior parte desses átomos de H terá spin e os átomos de ^{13}C mostrarão a estrutura fina decorrente da divisão pelos átomos de H.

19.101 (a) 1. (b) 1. (c) 1. (d) 2. (e) A rotação livre em torno das ligações C–C e C–Cl equaliza o ambiente, logo, os dois hidrogênios de CH_2 são equivalentes e também os três hidrogênios de CH_3, resultando em dois sinais diferentes de hidrogênio, apenas

Créditos das Ilustrações

Iniciais pp. i, iii, v, xv (e todas as páginas que abrem os capítulos), Wise Research Group/http://people.ccmr.cornell.edu/~fwise/; p. xv (meio), P. Motta, Department of Anatomy, University "La Sapienza"/Science Photo Library/Photo Researchers; p. xvii (topo), Mario Tama/Getty Images; p. xvii (meio), cortesia de R. L. Kugler & J. C. Pashin; p. xviii, Chip Clark.

Fundamentos Fig. 1, Erich Lessing/Art Resource; Fig. 2, David Cavagnaro/Peter Arnold; Figs. 3 e 4, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. 7, Warren Gretz/NREL (National Renewable Energy Laboratory), Figs. A.2, A.5 e B.1, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. B.2, Burndy Library; Fig. B.3, Dr. John D. Cunningham/Visuals Unlimited; Fig. B.4, Walter Schmid/Tony Stone/Getty Images; Fig. B.9, Alexander Boden; Figs. B.10, B.11 e C.1, Chip Clark; Fig. C.3, Andrew Syred/Science Photo Library/Photo Researchers; Fig. D.1, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. E.2, Chip Clark, Fig. E.3, Burndy Library; Fig. E.5, Chip Clark; Fig. F.1, Kenneth L. Rinehart, University of Illinois at Urbana-Champaign; Fig. G.1, Peter Kresan; Figs. G.2a-b, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. G.2c, Kristen Brochmann/Fundamental Photographs; Fig. G.3, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. G.4, Chip Clark; Fig. G.6, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Figs. G.8 e G.9, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. H.1, Chip Clark; Fig. H.3, Pacific Gas and Electric; Fig. I.1, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. I.4, Fundamental Photographs; Figs. I.5 e I.6, Richard Megna/Fundamental Photographs; Figs. J.1, Andrew Lambert Photography/Photo Researchers; K.1, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. K.2, Chip Clark, Fig. K.5, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. K.6, Peticolas/Megna/Fundamental Photographs; Fig. L.1, Pasquale Sorrentino/Photo Researchers; Figs. L.2 e L.3, W. H. Freeman photos por Ken Karp.

Capítulo 1 Fig. 1.1, Cavendish Laboratory; Fig. 1.4, Prof. Peter Fowler/Photo Researchers; Fig. 1.21, Science Museum, London; Fig. 1.23, Bettman/Corbis; Fig. 1.56, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Figs. 1.59, 1.60, 1.61, 1.62 e 1.63, Chip Clark; Quadro 1.2, INTERFOTO Pressebildagentur/Alamy.

Capítulo 2 Figs. 2.5d-e, Paul Silverman/Fundamental Photographs; Fig. 2.8, Motta, Department of Anatomy, University "La Sapienza"/Science Photo Library/Photo Researchers; Fig. 2.9, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Quadro 2.1, Breck P. Kent; Fig. 2.10, W. H. Freeman photo por Ken Karp.

Capítulo 3 Box 3.1, Gary Retherford/Science Source/Photo Researchers; Fig. 3.24, Donald Clegg, Champaign, IL.

Capítulo 4 Fig. 4.1, Dr. Jeremy Burgess/Science Photo Library/Photo Researchers; Fig. 4.6, NOAA, Figs. 4.15 e 4.16, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 4.17, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines; Fig. 4.18, TRW; Fig. 4.30, W. H. Freeman photo por Ken Karp.

Capítulo 5 Fig. 5.7, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 5.10, Brenda Tharp/Photo Researchers; Fig. 5.15, Peter Pfletschinger/Peter Arnold, Figs. 5.16 e 5.17, Chip Clark, Fig. 5.17, Chip Clark, Fig. 5.18a, Steven Smale; Fig. 5.18b, W. H. Freeman photo by Ken Karp; Fig. 5.20, Chip Clark; Fig. 5.24, [illegible] Science Photo Library/Photo Researchers; Quadro 5.1a, cortesia de Don Eigler, IBM Research Division, Almaden Research Center, San Jose, CA, Quadro 5.1b, Dr. Ben Oostra/Visuals Unlimited.

Técnica Principal 3 Fig. 3, adaptada de J. P. Glusker e K. N. Trueblood, *Crystal Structure Analysis A Primer*, Oxford University Press, New York, 1972.

Capítulo 6 Fig. 6.1b, Sandia National Laboratories/NREL, Fig. 6.2b, Chip Clark; Fig. 6.6, U.S. Steel; Fig. 6.12, Field Museum of Natural History, Chicago; Figs. 6.15 e 6.16, Chip Clark; Fig. 6.17, Philip Hayson/Photo Researchers; Fig. 6.18, Aalborg Portland Betonforskningslaboratorium, Karlslunde, Fig. 6.19, Chip Clark; Fig. 6.21, cortesia de Corning Glass; Fig. 6.22, cortesia de Corning Museum of Glass, Corning, NY; Fig. 6.23, cortesia de R. L. Kugler e J. C. Pashin; Fig. 6.24, cortesia de NASA/JPL/Caltech, Fig. 6.31, Railway Technical Research Institute, Tokyo; Fig. 6.34, cortesia de American Superconductor, Westerborough, MA, Fig. 6.36, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 6.38, S. Odenbach, ZARM, University of Bremen, Germany; Fig. 6.40, cortesia de Prof. Mehmet Sarikaya, University of Washington, Seattle, WA, Fig. 6.41, cortesia de MM Industries; Fig. 6.42, cortesia de Evident Technologies, www.evidenttech.com; Fig. 6.43, Richard E. Smalley, Rice University, Center for Nanoscale Science and Technology, Fig. 6.45, cortesia de Anand Nilekar; Fig. 6.46, de M. F. Crommie, C. P. Lutz e D. M. Eigler, *Science* 262, 218-220 (1993); Fig. 6.47, Science VU/NASA/ARC/Visuals Unlimited.

Capítulo 7 Figs. 7.1 e 7.2, Bettmann/Corbis; Figs. 7.8 e 7.9, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 7.24, USGS, Flagstaff, AR, Fig. 7.27, Thiokol Propulsion; Quadro 7.2a, Warren Gretz/NREL, Quadro 7.2b, AP Photo/Andy Newman.

Capítulo 8 Figs. 8.1a-b, 8.2a-b, W. H. Freeman photos by Ken Karp; Fig. 8.6, Dieter Flamm; Quadro 8.1, cortesia de NIST, Fig. 8.23, New York Public Library; Fig. 8.29, EyeWire Images.

Capítulo 9 Fig. 9.13, de H. Eugene Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York, 1971, Fig. 9.16, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 9.19, Chip Clark; Figs. 9.26 e 9.28, W. H.

Freeman photos by Ken Karp; Fig. 9.31, Chip Clark; Figs. 9.[illegible], Dennis Kunkel [illegible]; Fig. 9.4[illegible] Freeman; Fig. 9.44, [illegible]; Fig. 9.46, [illegible]; Fig. 9.47, cortesia de Royal Institute of Great Britain; Fig. 9.48, European Communities, 1995-2006; Quadro 9.1, página esquerda (sentido horário pela esquerda. (1) Patrick Aebischer, (2-4) Sam Ogden), página direita: (acima) Patrick Aebischer, (abaixo) David McCarthy, Electron Microscopy Unit, School of Pharmacy, London.

Capítulo 10 Fig. 10.2a, Pacific Gas and Electric; Fig. 10.2b, W. H. Freeman photo by Ken Karp; Fig. 10.2c, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. 10.9, Smithsonian Institution; Fig. 10.14, M. W. Kellogg Company; Fig. 10.15, JPL/NASA; Fig. 10.16, American Institute for Physics, Niels Bohr Library/Stein Collection.

Capítulo 11 Fig. 11.2, R.R/S/Grant Heilman Photography; Fig. 11.5, Andrew Lambert Photography/Photo Researchers; Figs. 11.11, 11.14 e 11.19, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Quadro 11.1a, D. Cavagnaro/Visuals Unlimited; Quadro 11.1b, National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network.

Capítulo 12 Fig. 12.9, Brinkmann Instruments; Fig. 12.10, Chip Clark; Fig. 12.11, Darrell Gulin/Corbis; Fig. 12.16, W. H. [illegible]; Fig. 12.18, Chip Clark; Figs. [illegible] Mitchell Bleier/Peter Arnold; Figs. 12.21a-c e 12.22, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Quadro 12.1, Ben Edwards/Tony Stone/Getty Images.

Capítulo 13 Fig. 13.1, Bettmann/Corbis; Figs. 13.5 e 13.11, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 13.13, Sir R. Hadfield e Messrs. Chapman e Hall, cortesia de AIP Emilio Segrè Visual Archives, E. Scott Barr Collection; Fig. 13.16, Comstock; Fig. 13.17, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 13.19, St. Joe Zinc Company/American Hot Dip Galvanizers Association; Fig. 13.23, Takeshi Takahara/Photo Researchers; Quadro 13.1, Michael Klinec/Alamy.

Capítulo 14 Fig. 14.1, Betty R. Strasser/Visuals Unlimited; Fig. 14.2, Woods Hole Oceanographic Institute; Figs. 14.20, 14.22, 14.32 e 14.33, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Quadro 14.3, NASA.

Capítulo 15 Figs. 15.10 e 15.11a-d, W. H. Freeman photos by Ken Karp; Fig. 15.13a-b, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. 15.13c, Charles D. Winters/Photo Researchers; Fig. 15.14, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. 15.15, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 15.16, Texasgulf; Fig. 15.19a-e, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 15.20, Houston Museum of Natural Science; Fig. 15.21, Alexander Boden; Fig. 15.23, L. Linkhart/Visuals Unlimited; Fig. 15.25, Houston Museum of Natural Science; Fig. 15.25b, Lee Boltin; Fig. 15.25c, Houston Museum of Natural Science; Figs. 15.26 e 15.27, Chip Clark; Fig. 15.28, Max Planck/Institute for Kernphysik; Fig. 15.31, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 15.32, Chip Clark; Fig. 15.33, Photo Researchers; Fig. 15.34, Chip Clark; Fig. 15.35, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Figs. 15.36, 15.37 e 15.38, Chip Clark; Fig. 15.39, Ross Chapple; Figs. 15.42 e 15.43a, Chip Clark; Fig. 15.43b, National Park Services; Figs. 15.44, Chip Clark; Fig. 15.46, Lee Boltin; Fig. 15.47, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 15.48, Figs. 15.51 e 15.52, Chip Clark; Fig. 15.53, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 15.54, Johnson Space Center/NASA; Fig. 15.56, Greater Pittsburgh Neon/Tom Anthony; Fig. 15.58, Argonne National Laboratory; Quadro 15.2, F. W. Goro.

Capítulo 16 Figs. 16.7 e 16.8, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 16.9, Institute of Oceanographic Sciences/NERC/SPL/Photo Researchers; Fig. 16.11, Chip Clark; Fig. 16.13, Paul Chesley/Tony Stone/Getty Images; Fig. 16.14, Lee Boltin Picture Library; Fig. 16.15, Field Museum of Natural History, Chicago; Figs. 16.17 e 16.18, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Figs. 16.32 e 16.33, Charles D. Winters; Fig. 16.34, Richard Megna/Fundamental Photographs.

Capítulo 17 Figs. 17.2 e 17.3, The Granger Collection; Quadro 17.1 (a) Marcus E. Raichle e Washington University School of Medicine, (b) adaptada de "Positron Emission Tomographic Studies of the Cortical Anatomy of Single Word Processing," by S. E. Petersen, P. T. Fox, M. I. Posner, M. A. Mintum, M. E. Raichle, 1988, *Nature*, 331:585-589; Quadro 17.2a, Chip Clark; Quadro 17.2, Chip Clark; Fig. 17.19, University of Arizona; Fig. 17.26, Tom Carroll/Phototake NYC; Fig. 17.27, Princeton Plasma Physics Laboratory; Fig. 17.28, Chip Clark; Fig. 17.29, Phil Schofield; Fig. 17.30, U.S. Department of Energy.

Capítulo 18 Fig. 18.12, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 18.15, David Menuez/Photodisc.

Capítulo 19 Fig. 19.3, W. H. Freeman photos por Ken Karp; Fig. 19.7, Dena Digilio Betz; Fig. 19.8, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 19.10, Fibers Division, Monsanto Chemical Company; Fig. 19.11, Andrew Syred/Science Photo Library/Photo Researchers; Fig. 19.12, Chip Clark; Fig. 19.15, W. H. Freeman photo por Ken Karp; Fig. 19.16, Mario Tama/Getty Images; Fig. 19.17, Steven Gottlieb/FPG International/Getty Images; Quadro 19.1, James Kilkelly; Fig. 19.19, A. Marmont e E. Damasio, Division of Hematology, S. Martin's Hospital, Genoa, Italy; Fig. 19.23, Tom Bean/Tony Stone/Getty Images; Fig. 19.24, John P. O'Brien, DuPont; Fig. 19.27b, Institute of Paper Chemistry; Fig. 19.28, Photo Researchers.

Técnica Principal 7 Fig. 2, Owen Franken/Tony Stone/Getty Images.

Índice

Q

R

S

T

EQUAÇÕES IMPORTANTES

1 Geral

Raízes da equação $ax^2 + bx + c = 0$:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Energia cinética de uma partícula

$$E_k = \tfrac{1}{2}mv^2$$

Energia potencial gravitacional

$$E_p = mgh$$

Energia potencial de Coulomb para duas cargas Q_1 e Q_2 com separação r:

$$E_p = Q_1Q_2/4\pi\varepsilon_0 r$$

2. Estrutura e Espectroscopia

Relação entre o comprimento de onda, λ, e a frequência, ν, da radiação eletromagnética:

$$\lambda\nu = c$$

Energia de um fóton de radiação eletromagnética de frequência ν:

$$E = h\nu$$

Relação de de Broglie:

$$\lambda = h/p$$

Princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2}\hbar$$

Energia de uma partícula de massa m em uma caixa unidimensional de comprimento L:

$$E_n = n^2h^2/8mL^2, \quad n = 1, 2, \ldots$$

Condição de frequência de Bohr:

$$h\nu = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}}$$

Níveis de energia de um átomo hidrogenoide de número atômico Z

$$E_n = -Z^2hR/n^2, \quad n = 1, 2, \ldots$$

Carga formal:

$$FC = V - \left(L + \frac{1}{2}S\right)$$

3. Termodinâmica

Lei do gás ideal:

$$PV = nRT$$

Trabalho de expansão contra uma pressão externa constante:

$$w = -P_{\text{ext}}\Delta V$$

Trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás ideal:

$$w = -nRT \ln(V_{\text{final}}/V_{\text{inicial}})$$

Primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = q + w$$

Definição da variação de entropia:

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$$

Definição de entalpia:

$$H = U + PV$$

Definição de energia livre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Variação da energia livre de Gibbs em temperatura constante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Relação entre as capacidades caloríficas molares em pressão constante e em volume constante:

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R$$

Entalpia de reação padrão ($X = H$) e energia livre de Gibbs ($X = G$) a partir de entalpias padrão e energias livres de Gibbs de formação padrão:

$\Delta X^\circ = \sum n\Delta X_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta X_f^\circ(\text{reagentes})$, n em mols

$\Delta X_r^\circ = \sum n\Delta X_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta X_f^\circ(\text{reagentes})$, n sem dimensões

Entropia de reação padrão:

$\Delta S^\circ = \sum nS_m^\circ(\text{produtos}) - \sum nS_m^\circ(\text{reagentes})$, n em mols

$\Delta S_r^\circ = \sum nS_m^\circ(\text{produtos}) - \sum nS_m^\circ(\text{reagentes})$, n sem dimensões

Lei de Kirchhoff:

$$\Delta H_{r,2}^\circ = \Delta H_{r,1}^\circ + \Delta C_{P}(T_2 - T_1)$$

Variação de entropia quando uma substância de capacidade calorífica constante, C, é aquecida de T_1 até T_2

$$\Delta S = C \ln(T_2/T_1)$$

Variação de entropia na expansão isotérmica de um gás ideal de V_1 até V_2:

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$$

Fórmula de Boltzmann para a entropia estatística:

$$S = k \ln W$$

Variação de entropia da vizinhança em um processo em um sistema com variação de entalpia ΔH:

$$\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta H/T$$

4. Equilíbrio e eletroquímica

Definição de atividade (para sistemas ideais)

Para um gás ideal: $a_J = P_J/P^\circ$, $P^\circ = 1$ bar

Para um soluto em uma solução ideal: $a_J = [J]/c^\circ$, $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}

Para um líquido ou sólido puros: $a_J = 1$

Quociente de reação e constante de equilíbrio:

Para a reação $a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$, $Q = a_C^c a_D^d/a_A^a a_B^b$

Para o equilíbrio $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$,

$$K = (a_C^c a_D^d/a_A^a a_B^b)_{\text{equilíbrio}}$$

Variação da energia livre de Gibbs com a composição:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

Relação entre a energia livre de Gibbs de reação padrão e a constante de equilíbrio:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

Equação de van't Hoff:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Relação entre K e K_c

$$K = (RT/P^\circ)^{\Delta n_{\text{gás}}}K_c, \qquad P^\circ/R = 12{,}03\ \text{K}$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Relação entre a energia livre de Gibbs e o tamanho máximo de não expansão:

$\Delta G = w_{e,\text{máx}}$ em temperatura e pressão constantes

Relação entre pH e pOH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

Relação entre constantes de acidez e basicidade de um par ácido-base conjugado:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$$

Equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{base}]_{\text{inicial}}/[\text{ácido}]_{\text{inicial}})$$

Relação entre a energia livre de Gibbs de reação e o potencial de célula:

$$\Delta G = -nFE_{\text{célula}}$$

Relação entre a constante de equilíbrio de uma reação de célula e o potencial padrão de célula:

$$\ln K = nFE_{\text{célula}}^\circ/RT$$

Equação de Nernst

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^\circ - (RT/nF) \ln Q$$

5. Cinética

Velocidade média de reação:

$$\text{Velocidade de consumo de R} = -\frac{\Delta[\text{R}]}{\Delta t}$$

$$\text{Velocidade de formação de P} = \frac{\Delta[\text{P}]}{\Delta t}$$

Velocidade de formação única de $a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$

$$\text{Velocidade de reação média única} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Leis de velocidade integrada:

Para a Velocidade de desaparecimento de $A = k[A]$,

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt, \quad [A]_t = [A]_0e^{-kt}$$

Para a Velocidade de desaparecimento de $A = k[A]^2$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \quad [A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0kt}, \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Meia-vida de um reagente em uma reação de primeira ordem:

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

Equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Constante de velocidade em uma temperatura em termos de seu valor em outra temperatura:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Constante de equilíbrio em termos das constantes de velocidade:

$$K = k_{\text{direta}}/k_{\text{inversa}}$$

OS ELEMENTOS

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Molar* (g·mol⁻¹)
Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,98
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,76
Argônio	Ar	18	39,95
Arsênio	As	33	74,92
Astatínio	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,33
Berílio	Bk	97	(247)
Berkélio	Be	4	9,01
Bismuto	Bi	83	208,98
Bóhrio	Bh	107	(264)
Boro	B	5	10,81
Bromo	Br	35	79,90
Cádmio	Cd	48	112,41
Cálcio	Ca	20	40,08
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,01
Cério	Ce	58	140,12
Césio	Cs	55	132,91
Chumbo	Pb	82	207,2
Cloro	Cl	17	35,45
Cobalto	Co	27	58,93
Cobre	Cu	29	63,55
Criptônio	Kr	36	83,80
Cromo	Cr	24	52,00
Cúrio	Cm	96	(247)
Darmstádtio	Ds	110	—
Disprósio	Dy	66	162,50
Dúbnio	Db	105	(262)
Einstênio	Es	99	(252)
Enxofre	S	16	32,06
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,96
Estanho	Sn	50	118,71
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,96
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,84
Flúor	F	9	19,00
Fósforo	P	15	30,97
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,72
Germânio	Ge	32	72,64
Háfnio	Hf	72	178,49
Hássio	Hs	108	(277)
Hélio	He	2	4,00
Hólmio	Ho	67	164,93
Hidrogênio	H	1	1,0079
Índio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,90
Irídio	Ir	77	192,22
Itérbio	Yb	70	173,04
Ítrio	Y	39	88,91
Lantânio	La	57	138,91
Laurêncio	Lr	103	(262)
Lítio	Li	3	6,94
Lutécio	Lu	71	174,97
Magnésio	Mg	12	24,31
Manganês	Mn	25	54,94
Meitnério	Mt	109	(268)
Mendelévio	Md	101	(258)
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,94
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,18
Netúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,91
Níquel	Ni	28	58,69
Nitrogênio	N	7	14,01
Nobélio	No	102	(259)
Ósmio	Os	76	190,23
Ouro	Au	79	196,97
Oxigênio	O	8	16,00
Paládio	Pd	46	106,42
Platina	Pt	78	195,08
Plutônio	Pu	94	(244)
Polônio	Po	84	(209)
Potássio	K	19	39,10
Praseodímio	Pr	59	140,91
Prata	Ag	47	107,87
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	231,04
Rádio	Ra	88	(226)
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,21
Ródio	Rh	45	102,91
Roentgênio	Rg	111	—
Rubídio	Rb	37	85,47
Rutênio	Ru	44	101,07
Rutherfórdio	Rf	104	(261)
Samário	Sm	62	150,36
Seabórgio	Sg	106	(266)
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,09
Sódio	Na	11	22,99
Tálio	Tl	81	204,38
Tântalo	Ta	73	180,95
Tecnécio	Tc	43	(98)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,93
Titânio	Ti	22	47,87
Tório	Th	90	232,04
Túlio	Tm	69	168,93
Tungstênio	W	74	183,84
Urânio	U	92	238,03
Vanádio	V	23	50,94
Xenônio	Xe	54	131,29
Zinco	Zn	30	65,41
Zircônio	Zr	40	91,22

*Parênteses em torno da massa molar indicam o isótopo mais estável de um elemento radioativo.

OS ELEMENTOS

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Molar* (g·mol⁻¹)
Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,98
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,76
Argônio	Ar	18	39,95
Arsênio	As	33	74,92
Astatínio	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,33
Berílio	Bk	97	(247)
Berkélio	Be	4	9,01
Bismuto	Bi	83	208,98
Bóhrio	Bh	107	(264)
Boro	B	5	10,81
Bromo	Br	35	79,90
Cádmio	Cd	48	112,41
Cálcio	Ca	20	40,08
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,01
Cério	Ce	58	140,12
Césio	Cs	55	132,91
Chumbo	Pb	82	207,2
Cloro	Cl	17	35,45
Cobalto	Co	27	58,93
Cobre	Cu	29	63,55
Criptônio	Kr	36	83,80
Cromo	Cr	24	52,00
Cúrio	Cm	96	(247)
Darmstádtio	Ds	110	—
Disprósio	Dy	66	162,50
Dúbnio	Db	105	(262)
Einstênio	Es	99	(252)
Enxofre	S	16	32,06
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,96
Estanho	Sn	50	118,71
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,96
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,84
Flúor	F	9	19,00
Fósforo	P	15	30,97
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,72
Germânio	Ge	32	72,64
Háfnio	Hf	72	178,49
Hássio	Hs	108	(277)
Hélio	He	2	4,00
Hólmio	Ho	67	164,93
Hidrogênio	H	1	1,0079
Índio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,90
Irídio	Ir	77	192,22
Itérbio	Yb	70	173,04
Ítrio	Y	39	88,91
Lantânio	La	57	138,91
Laurêncio	Lr	103	262
Lítio	Li	3	6,94
Lutécio	Lu	71	174,97
Magnésio	Mg	12	24,31
Manganês	Mn	25	54,94
Meitnério	Mt	109	268
Mendelévio	Md	101	258
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,94
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,18
Netúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,91
Níquel	Ni	28	58,69
Nitrogênio	N	7	14,01
Nobélio	No	102	259
Ósmio	Os	76	190,23
Ouro	Au	79	196,97
Oxigênio	O	8	16,00
Paládio	Pd	46	106,42
Platina	Pt	78	195,08
Plutônio	Pu	94	244
Polônio	Po	84	209
Potássio	K	19	39,10
Praseodímio	Pr	59	140,91
Prata	Ag	47	107,87
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	231,04
Rádio	Ra	88	226
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,21
Ródio	Rh	45	102,91
Roentgênio	Rg	111	—
Rubídio	Rb	37	85,47
Rutênio	Ru	44	101,07
Rutherfórdio	Rf	104	(261)
Samário	Sm	62	150,36
Seabórgio	Sg	106	266
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,09
Sódio	Na	11	22,99
Tálio	Tl	81	204,38
Tântalo	Ta	73	180,95
Tecnécio	Tc	43	(98)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,93
Titânio	Ti	22	47,87
Tório	Th	90	232,04
Túlio	Tm	69	168,93
Tungstênio	W	74	183,84
Urânio	U	92	238,03
Vanádio	V	23	50,94
Xenônio	Xe	54	131,29
Zinco	Zn	30	65,41
Zircônio	Zr	40	91,22

*Parênteses em torno da massa molar indicam o isótopo mais estável de um elemento radioativo.

PREFIXOS SI

Símbolo	Prefixo	Fator
z	zepto-	10^{-21}
a	atto-	10^{-18}
f	femto	10^{-15}
p	pico-	10^{-12}
n	nano-	10^{-9}
μ	micro-	10^{-6}
m	mili	10^{-3}
c	centi-	10^{-2}
d	deci-	10^{-1}
da	deca-	10
h	hecto-	10^{2}
k	quilo-	10^{3}
M	mega-	10^{6}
G	giga-	10^{9}
T	tera-	10^{12}
P	peta-	10^{15}

CONSTANTES FUNDAMENTAIS

Nome	Símbolo	Valor
Constante da massa atômica	m_u	$1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Avogadro	N_A	$6{,}022\,14 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante de Boltzmann	k	$1{,}380\,65 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}
Carga fundamental	e	$1{,}602\,18 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = N_A e$	$9{,}648\,53 \times 10^{4}$ C·mol^{-1}
Constante dos gases	$R = N_A k$	$8{,}314\,47$ J·K^{-1}·mol^{-1}
		$8{,}314\,47$ L·kPa·K^{-1}·mol^{-1}
		$8{,}205\,74 \times 10^{-2}$ L·atm·K^{-1}·mol^{-1}
		$62{,}363\,7$ L·Torr·K^{-1}·mol^{-1}
		$8{,}314\,47 \times 10^{-2}$ L·bar·K^{-1}·mol^{-1}
Aceleração da gravidade padrão	g	$9{,}806\,65$ m·s^{-2}
Constante de Planck	h	$6{,}626\,08 \times 10^{-34}$ J·s
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}054\,57 \times 10^{-34}$ J·s
Constante de Rydberg	$\mathcal{R}$	$3{,}289\,84 \times 10^{15}$ Hz
Massa do elétron	m_e	$9{,}109\,38 \times 10^{-31}$ kg
Massa do nêutron	m_n	$1{,}674\,93 \times 10^{-27}$ kg
Massa do próton	m_p	$1{,}672\,62 \times 10^{-27}$ kg
Velocidade da luz	c	$2{,}997\,92 \times 10^{8}$ m·s^{-1}
Permissividade do vácuo	ε_0	$8{,}854\,19 \times 10^{-12}$ J^{-1}·C^{2}·m^{-1}

RELAÇÕES ENTRE UNIDADES*

Propriedade	Unidade comum	Unidade SI
Massa	2,205 lb (lb = libra)	1,000 kg
	1,000 lb	453,6 g
	1,000 oz (oz = onça)	28,35 g
	1,000 ton (= 2000 lb)	907,2 kg
	1 t (t = tonelada métrica)	**10^{3} kg**
Comprimento	1,094 yd (yd = jarda)	1,000 m
	0,3937 in. (in. = polegada)	1,000 cm
	0,6214 mi (mi = milha)	1,000 km
	1 in.	**2,54 cm**
	1 ft (ft = pé)	**30,48 cm**
	1,000 yd	0,9144 m
	1 Å (Å = ångström)	**10^{-10} m**
Volume	**1 L (L = litro)**	**10^{3} cm^{3}, 1 dm^{3}**
	1,000 gal (gal = galão)[†]	3,785 dm^{3} (3,785 L)
	1,00 ft^{3} (ft^{3} = pé cúbico)	$2{,}83 \times 10^{-2}$ m^{3} (28,3 L)
	1,00 qt (qt = quarto)	$9{,}46 \times 10^{2}$ cm^{3} (0,946 L)
Tempo	**1 min (min = minuto)**	**60 s**
	1 h (h = hora)	**3600 s**
	1 dia	**86 400 s**
Pressão	**1 atm (atm = atmosfera)**	**$1{,}013\,25 \times 10^{5}$ Pa**
	1,000 Torr ou 1,000 mmHg	133,3 Pa
	1,000 psi (psi = libra por polegada quadrada)	6,895 kPa
	1 bar	**10^{5} Pa**
Energia	**1 cal**	**4,184 J**
	1 eV	$1{,}60218 \times 10^{-19}$ J; 96,485 kJ·mol^{-1}
	1 C·V	**1 J**
	1 kWh (kWh = quilowatt-hora)	**$3{,}600 \times 10^{3}$ kJ**
	1 L·atm	**101,325 J**

Conversão de temperatura

(temperatura Fahrenheit)/°F = $\frac{9}{5}$ × (temperatura Celsius)/°C + 32

(temperatura Celsius)/°C = $\frac{5}{9}$ × [(temperatura Fahrenheit)/°F − 32]

(temperatura Kelvin)/K = (temperatura Celsius)/°C + 273,15

*As informações em negrito são exatas.

[†] O quarto europeu e canadense, e o galão Europeu e Imperial Canadense, são 1,201 vez maior.

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

*Os nomes dos elementos 112 em diante ainda não foram escolhidos.
Os elementos 112 e 114 foram confirmados.

10	11 IB	12 IIB	13 III IIIA	14 IV IVA	15 V VA	16 VI VIA	17 VII VIIA	18 VIII VIIA
								2 He hélio 4,00 $1s^2$
			5 B boro 10,81 $2s^22p^1$	6 C carbono 12,01 $2s^22p^2$	7 N nitrogênio 14,01 $2s^22p^3$	8 O oxigênio 16,00 $2s^22p^4$	9 F flúor 19,00 $2s^22p^5$	10 Ne neônio 20,18 $2s^22p^6$
			13 Al alumínio 26,98 $3s^23p^1$	14 Si silício 28,09 $3s^23p^2$	15 P fósforo 30,97 $3s^23p^3$	16 S enxofre 32,06 $3s^23p^4$	17 Cl cloro 35,45 $3s^23p^5$	18 Ar argônio 39,95 $3s^23p^6$
28 Ni níquel 58,69 $3d^84s^2$	29 Cu cobre 63,55 $3d^{10}4s^1$	30 Zn zinco 65,41 $3d^{10}4s^2$	31 Ga gálio 69,72 $4s^24p^1$	32 Ge germânio 72,64 $4s^24p^2$	33 As arsênio 74,92 $4s^24p^3$	34 Se selênio 78,96 $4s^24p^4$	35 Br bromo 79,90 $4s^24p^5$	36 Kr criptônio 83,80 $4s^24p^6$
46 Pd paládio 106,42 $4d^{10}$	47 Ag prata 107,87 $4d^{10}5s^1$	48 Cd cádmio 112,41 $4d^{10}5s^2$	49 In índio 114,82 $5s^25p^1$	50 Sn estanho 118,71 $5s^25p^2$	51 Sb antimônio 121,76 $5s^25p^3$	52 Te telúrio 127,60 $5s^25p^4$	53 I iodo 126,90 $5s^25p^5$	54 Xe xenônio 131,29 $5s^25p^6$
78 Pt platina 195,08 $5d^96s^1$	79 Au ouro 196,97 $5d^{10}6s^1$	80 Hg mercúrio 200,59 $5d^{10}6s^2$	81 Tl tálio 204,38 $6s^26p^1$	82 Pb chumbo 207,2 $6s^26p^2$	83 Bi bismuto 208,98 $6s^26p^3$	84 Po polônio (209) $6s^26p^4$	85 At astatínio (210) $6s^26p^5$	86 Rn radônio (222) $6s^26p^6$
110 Ds darmstádtio (271) $6d^87s^2$	111 Rg roentgênio (272) $6d^{10}7s^1$	112*	113	114	115	116	117	118
63 Eu európio 151,96 $4f^76s^2$	64 Gd gadolínio 157,25 $4f^75d^16s^2$	65 Tb térbio 158,93 $4f^96s^2$	66 Dy disprósio 162,50 $4f^{10}6s^2$	67 Ho hólmio 164,93 $4f^{11}6s^2$	68 Er érbio 167,26 $4f^{12}6s^2$	69 Tm túlio 168,93 $4f^{13}6s^2$	70 Yb itérbio 173,04 $4f^{14}6s^2$	71 Lu lutécio 174,97 $5d^16s^2$
95 Am amerício (243) $5f^77s^2$	96 Cm cúrio (247) $5f^76d^17s^2$	97 Bk berquélio (247) $5f^97s^2$	98 Cf califórnio (251) $5f^{10}7s^2$	99 Es einstênio (252) $5f^{11}7s^2$	100 Fm férmio (257) $5f^{12}7s^2$	101 Md mendelévio (258) $5f^{13}7s^2$	102 No nobélio (259) $5f^{14}7s^2$	103 Lr laurêncio (262) $6d^17s^2$

TABELAS E FIGURAS DE USO FREQUENTE

TABELAS E FIGURAS DE USO FREQUENTE